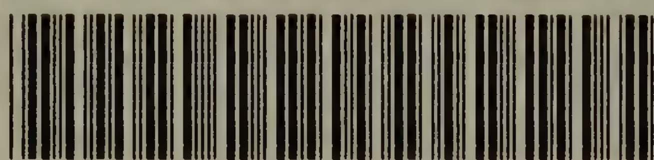
CHEMICAL DEPARTMENT

WOOLWICH



R44

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1858.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LII.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1858.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

SUR

LA COMPOSITION CHIMIQUE DES GAZ

REJETÉS

PAR LES ÉVENTS VOLCANIQUES DE L'ITALIE MÉRIDIONALE;

PAR MM. CH. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET FÉLIX LEBLANC.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences, séances des 13 avril et 21 septembre 1857.

L'un de nous ayant eu l'occasion de visiter deux fois en 1855, et dans les circonstances les plus favorables pour l'étude, les principaux centres d'activité volcanique de l'Italie méridionale, a consigné dans plusieurs publications (1) les résultats de ses observations, et les conséquences qu'il a cru pouvoir en tirer. Ces déductions portent plus particulièrement sur le rôle des émanations gazeuses, et embrassent ainsi les points les plus délicats et les plus obscurs de la géologie des volcans. Il nous a donc paru qu'il y aurait un véritable intérêt à ce qu'après avoir acquis, dans ses deux précédents voyages, une connaissance parfaite des lieux et

(1) Ce sont : 1° douze Lettres à MM. Élie de Beaumont et Dumas sur les phénomènes volcaniques de l'Italie méridionale (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tomes XLI et XLIII); 2° deux Mémoires publiés dans le *Bulletin de la Société Géologique de France,* 2e série, tome XIII, page 606, et tome XIV, page 254.

des conditions de gisement, le même observateur les visitât de nouveau, muni des moyens de recueillir et de conserver, avec toutes les garanties désirables de pureté, les gaz qui s'en dégagent, afin de les examiner à loisir dans le laboratoire, et de contrôler les conséquences que l'on peut déduire de leur composition par l'emploi des meilleures méthodes d'analyse. C'est ce travail, fait en commun, que nous avons l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie (1).

Notre Mémoire est divisé en trois parties.

Dans la première, nous décrivons les appareils construits, d'après nos indications, dans le but de recueillir les substances gazeuses ou volatiles dans les circonstances les plus variées.

Dans la seconde partie, nous faisons connaître les procédés qui ont servi à faire l'analyse des gaz, c'est-à-dire les appareils employés et les méthodes d'absorption ou de séparation des divers éléments gazeux.

Dans la troisième partie, nous groupons les diverses analyses d'après les localités et d'après l'analogie des circonstances de gisement, d'activité volcanique, etc.

Enfin cette troisième partie se termine par les conclusions que l'ensemble des analyses nous a paru de nature à suggérer.

PREMIÈRE PARTIE.

Moyens de recueillir les gaz à l'état de pureté.

Les personnes qui connaissent les localités à émanations volcaniques se font aisément une idée des difficultés que présente la prise, sans aucun mélange d'air ambiant, des matières gazeuses qui s'en échappent. Leur haute température, leur odeur suffocante, la disposition du sol qui en rend l'abord difficile ou même périlleux, les conditions at-

(1) Retenu par des obligations dépendantes de l'enseignement, je n'ai pu accompagner mon ami M. Charles Sainte-Claire Deville à l'époque où il a entrepris ses explorations, et j'ai éprouvé le regret de ne pouvoir l'assister dans les prises de gaz et expériences chimiques faites sur les lieux, d'après des méthodes arrêtées d'un commun accord. (Félix Leblanc.)

mosphériques où sont placés la plupart de ces orifices, sont autant d'obstacles à vaincre. Il était donc naturel de se préoccuper des moyens de recueillir les gaz avec les meilleures garanties de pureté. C'est à quoi nous sommes parvenus au moyen d'appareils spéciaux qui ont été construits, d'après nos indications, par MM. Golaz et Fastré, appareils que nous mettons sous les yeux de l'Académie. Il est facile de se convaincre qne l'on peut, par leur usage, recueillir les substances gazeuses à l'abri du contact de l'air, ou d'un liquide autre que le mercure.

Ce sont ces appareils qui, transportés avec les divers accessoires qu'exige leur emploi, dans le cours d'un voyage exécuté en juin, juillet et août 1856, au Vésuve, aux Champs Phlégréens, aux îles Eoliennes, à l'Etna et dans plusieurs localités de la Sicile, ont permis de rapporter, de ces divers centres d'émanations volcaniques, soixante-seize tubes préalablement vidés d'air, qui sont arrivés intacts au laboratoire de minéralogie au Collége de France, où le travail analytique a ensuite été effectué.

L'observateur s'était muni, pendant son voyage, d'un petit laboratoire qui lui a permis, chaque fois que la nature des émanations le comportait, de constater, sur les lieux mêmes, la composition approximative des gaz. Cette opération préalable avait une double utilité. Dans le cas où quelque accident imprévu serait venu briser les vases si fragiles où les gaz étaient emprisonnés, cette première indication devenait extrêmement précieuse. Enfin, la possibilité d'exécuter, en peu d'instants, sur place, un grand nombre de ces analyses sommaires, a mis en évidence un fait entièrement nouveau : c'est la variabilité dans la nature ou les proportions des substances gazeuses émises par un même orifice.

Non-seulement cette conséquence du travail préliminaire se trouve confirmée par nos recherches actuelles, mais, en outre, les méthodes plus parfaites que nous avons pu mettre en usage nous ont permis de l'étendre à des émanations

qui échappaient, par leur nature, à des déterminations faites sur les lieux.

Les gaz qu'il s'agissait de recueillir étaient reçus dans des tubes de cristal, d'une capacité de 100 centimètres cubes environ, préalablement vidés d'air, et dont l'extrémité effilée pouvait se fermer à la lampe sur les lieux mêmes et au-dessus d'un bain de mercure.

Le cristal avait été choisi de bonne qualité; cette circonstance n'est pas indifférente, car la nature du verre et son degré d'alcalinité peuvent exercer une influence marquée sur certains gaz, notamment sur l'acide carbonique, surtout lorsque les gaz ont été recueillis saturés d'humidité. La *fig.* 1

Fig. 1.

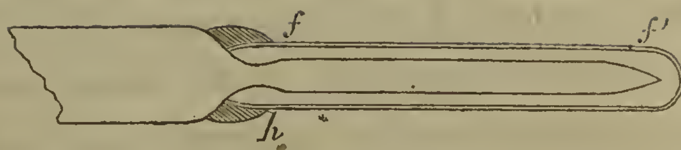


représente la disposition adoptée. Le tube TT' est soudé à un tube de 3 millimètres de diamètre environ qui porte deux étranglements, l'un en *e*, l'autre en *e'*, et dont l'écartement est d'autant plus grand, que la température du gaz à recueillir diffère plus de la température de l'atmosphère. Le tube, bien sec et propre, est mis en communication par son ouverture O, et au moyen d'un tube en caoutchouc, avec la machine pneumatique : on fait le vide à 2 millimètres, et à ce moment on ferme à la lampe le tube en *e'*. Avant de le placer dans son étui de voyage, on a le soin de recouvrir la partie étroite du tube d'un petit tube bouché *ff'*, *fig.* 2, en verre, dont l'orifice vient s'appliquer à la naissance du renflement du tube à gaz, où on l'assujettit avec un bourrelet de cire molle ou de mastic *fh* (1).

(1) Lorsqu'on veut faire l'analyse du gaz on enlève la coiffe en verre *ff'*, on fait un trait de lime en O, *fig.* 1, et on casse la pointe en tenant le tube plongé dans la cuve à mercure par sa partie effilée.

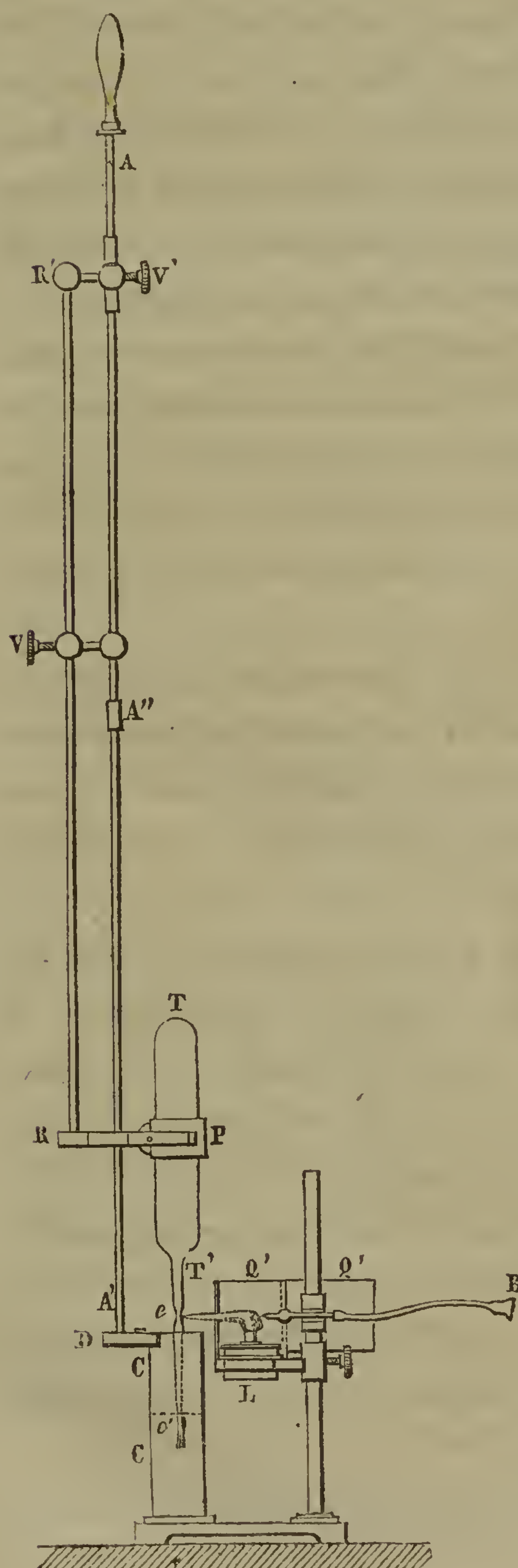
Il est inutile, d'ailleurs, d'ajouter que nous avons dû prendre des précautions particulières pour préserver ces tubes fragiles, soit dans leur transport sur les montagnes, soit dans le double voyage qu'ils ont dû subir

Fig. 2.



Voici maintenant quelques détails relatifs à la manière de supporter le tube à gaz, et de le faire pénétrer dans les crevasses à émanations gazeuzes.

Fig. 3.



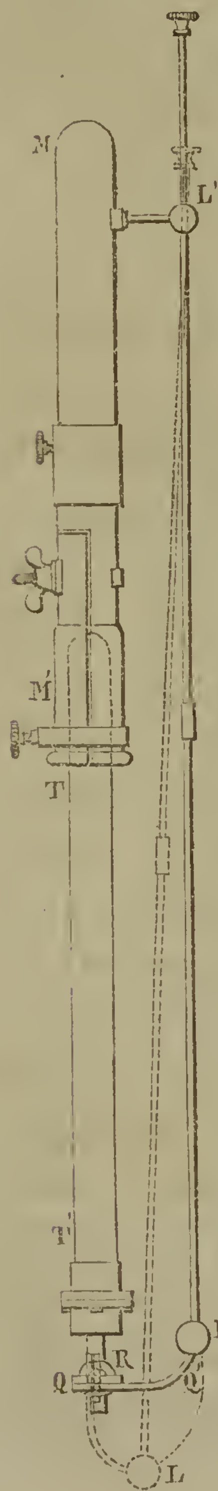
La position de ce tube, que l'on débarrasse d'abord de sa coiffe en verre ff', est représentée dans la *fig.* 3, destinée à rendre compte du genre de manœuvre employée pour recueillir les gaz.

Fig. 3. TT', tube en cristal, dans lequel on a fait le vide au moyen de la machine pneumatique, et que l'on ferme ensuite à la lampe.

Ce tube est fixé à une pince P, solidaire elle-même d'une tige en fer RR', qui peut tourner verticalement autour de la tige AA' et de manière à lui rester toujours parallèle. Indépendamment de ce mouvement de rotation, le système R' R peut glisser verticalement le long de la tige AA'; on peut fixer cette tige, qui supporte le tube à différents niveaux, au moyen des vis de pression V, V'. L'arrêt A" s'oppose à ce que la partie effilée du tube descende trop et vienne frapper le fond de la cuve à mercure.

CC′, petite cuve cylindrique en fer contenant du mercure. L'appareil étant plongé dans la crevasse où l'on veut puiser du gaz, on soulève la tige RR′, et en même temps on lui imprime un mouvement de rotation ; on fait buter, au moyen d'un petit coup sec, la pointe effilée du tube sur une petite plate-forme en tôle D fixée sur le bord de la cuve. La pointe étant brisée, le gaz du milieu où est plongé l'appareil se précipite dans le tube. On replonge alors dans le mercure, et on laisse refroidir ; le mercure remonte dans le tube étroit. Lorsque l'ascension s'arrête, on enlève l'appareil sans cesser l'immersion dans le mercure, et on dirige, au moyen de la lampe à alcool L (fixée sur un support), le dard du chalumeau sur l'étranglement *e*, pratiqué d'avance. On fond et on étire le verre en *e*, et le tube, hermétiquement clos, contient le gaz destiné à une analyse de laboratoire.

Fig. 4.



QQ′ est un écran métallique destiné à protéger la flamme de la lampe contre les courants.

La manœuvre de la fermeture du tube à la lampe exigeant la libre disposition des deux mains, on fixe la lampe et le bec du chalumeau à la hauteur voulue, et on souffle ensuite par l'embouchure B.

Fig. 4. Lorsque la température des gaz est très-élevée et que la nature, l'abondance, la haute pression des vapeurs rendent leur abord difficile ou dangereux, le moyen précédent pour remplir directement les tubes ne serait plus praticable : dans ce cas, on reçoit préalablement les gaz dans un gros tube en cristal TT′, garni d'une douille à robinet en cuivre, et mastiqué au minium, et dans lequel on a fait le vide.

Pour le plonger dans la cavité dont on veut

recueillir les gaz, on fixe ce tube par son fond en cristal à un long cylindre ou manchon en bois MM'; ce cylindre est creux sur une partie de sa longueur. Une partie hémicylindrique et s'ouvrant à charnière permet l'introduction du tube, qui est ensuite maintenu au moyen d'une virole et d'une vis de pression.

Le robinet R est échancré dans son boisseau, et la clef porte une petite goupille qui vient buter dans une encoche; la rotation de la clef du robinet est limitée, et ne peut dépasser un arc de 90 degrés, soit dans un sens, soit dans le sens inverse. Le mouvement de ce robinet est commandé par une longue tige LL', fixée en L à une sorte de queue QQ' en cuivre, solidaire de la clef du robinet R.

Lorsque l'on veut recueillir le gaz, on fait le vide dans le tube au moyen d'une grosse pompe de Gay-Lussac, munie d'une petite éprouvette à mercure. On peut ainsi faire le vide à 5 millimètres de mercure.

Le tube, vidé d'air, étant plongé dans la crevasse, on le remplit en ouvrant et fermant successivement le robinet au moyen de la tige et du levier coudé LL'.

Pour en extraire le gaz et le faire passer dans un tube en cristal vidé préalablement d'air, il suffit de mettre en rapport ce tube avec le robinet en cuivre R du gros tube. On se sert, à cet effet, d'un tube en caoutchouc vulcanisé. garni intérieurement d'une spirale en cuivre et assujetti de chaque côté par une ligature. Les ligatures faites, on brise la pointe du tube vide dans l'intérieur même du tube en caoutchouc. Le gaz pénètre dans le petit tube en cristal, et quand l'équilibre de pression est établi, on ferme à la lampe l'étranglement le plus voisin de la partie renflée du tube. On referme le robinet de cuivre, et l'on peut encore remplir un second tube, à raison de l'excès de capacité du tube à garniture métallique sur celui que l'on ferme à la lampe, et qui conserve le gaz destiné à l'analyse dans le laboratoire.

Les dimensions des cavités dans lesquelles il fallait opé-

rer étaient souvent trop restreintes pour que l'on y pût faire pénétrer la petite cuve cylindrique à mercure du premier appareil. Voici comment on y a suppléé. Une petite éprouvette en verre, à demi pleine de cire molle, était maintenue dans la cavité, soit au moyen d'une tige en fer qui lui était adaptée, soit avec une simple pince en bois ou en fer; la pointe effilée du tube vide était plongée dans la cire, aussitôt après avoir été brisée; puis on fermait à la lampe comme il a été dit précédemment, la pointe restant toujours plongée dans la cire qui se figeait.

Lorsque les gaz se dégageaient au sein de l'eau, on les a recueillis dans une cloche à douille et à robinet, de 1 litre environ de capacité, que l'on remplissait avec l'eau même de la cavité en l'y plongeant, le robinet ouvert. La cloche étant assujettie à plonger dans une cuve à eau d'une profondeur suffisante, on mettait ensuite le tuyau du robinet de la cloche en communication avec le tube vidé d'air par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc garni intérieurement d'une spirale en cuivre : on brisait la pointe dans l'intérieur du tube en caoutchouc, et on ouvrait graduellement (1) le robinet qui surmonte la cloche; le tube se remplissait, et il était ensuite fermé à la lampe. C'est ainsi qu'ont été recueillis notamment les gaz de Macaluba, de Girgenti, de Palici, en Sicile, etc., dont les analyses sont rapportées dans la troisième partie de ce Mémoire.

---

(1) Il est indispensable d'agir avec la précaution que nous recommandons ici. En deux occasions que nous citerons dans la suite de ce Mémoire (aux Macalube des environs de Caltanissetta, en Sicile, et à l'Acqua-bollente de Vulcano), il y a eu introduction accidentelle d'air atmosphérique dans les tubes vides, par suite, sans doute, de l'ouverture trop brusque du robinet de communication et d'un effet de trompe produit sur l'air extérieur.

DEUXIÈME PARTIE.

Méthode d'analyse des gaz.

Presque toutes les analyses de gaz que nous avons exécutées ont été faites à l'aide de l'appareil décrit par M. Doyère (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVIII, page 6).

Des expériences comparatives, faites au moyen de l'eudiomètre de M. Regnault (que nous avons eu temporairement à notre disposition, et pour la manœuvre duquel nous avons mis à contribution l'obligeance de M. Lewy et la grande habitude qu'il possède de cet instrument classique), nous avaient d'ailleurs permis de contrôler l'exactitude des résultats fournis par la méthode de M. Doyère (1).

Cet instrument réalise les principaux avantages de l'appareil de M. Regnault, qui a tant ajouté à la précision des méthodes eudiométriques. Il exige, à la vérité, un tube parfaitement jaugé, soit directement, soit par le calcul au moyen d'une Table construite expérimentalement, si le tube est divisé en parties d'égale longueur.

Un grand avantage de l'appareil de M. Doyère consiste dans l'ingénieux instrument que l'auteur appelle *régulateur*, et qui, dispensant de toute correction relative au volume du gaz pendant les diverses phases de l'analyse (pourvu que ce gaz soit toujours mesuré saturé d'humidité), supprime par conséquent toute observation thermométrique et barométrique.

Le tube contenant le gaz est toujours entouré d'eau, et la mesure est faite dans des circonstances exactement comparables à l'aide d'une lunette micrométrique. Le diamètre du tube est tel, que le ménisque n'éprouve pas sensiblement

---

(1) Ces résultats comparatifs se trouvent en partie rapportés dans la suite de ce Mémoire.

de variations dans sa courbure; la flèche peut d'ailleurs être mesurée chaque fois sur le micromètre de la lunette.

Les pipettes à gaz sont très-commodes, surtout lorsqu'il s'agit d'agiter les gaz avec des réactifs qui n'agissent pas sur eux avec la même rapidité que la potasse sur l'acide carbonique, par exemple.

Au protochlorure de cuivre ammoniacal, qu'employait M. Doyère pour absorber l'oxygène de l'air, et dont l'action n'est complète qu'au bout d'une longue agitation, nous avons substitué le réactif proposé par M. Liebig, c'est-à-dire une dissolution d'acide pyrogallique dans un excès de potasse, faite à l'abri du contact de l'air dans la pipette même.

Ce réactif, qui donne des résultats extrêmement précis pour le dosage de l'oxygène, exige un contact multiplié avec le gaz, et une agitation prolongée pendant quelques minutes. L'expérience nous a démontré que, pour ne pas être exposé à perdre quelques millièmes dans le dosage de l'oxygène, il est prudent de faire passer successivement le gaz contenant de l'oxygène dans deux pipettes, la dernière contenant un réactif à peine coloré par des absorptions antérieures.

Le dosage de l'oxygène dans les analyses était naturellement précédé du dosage de l'acide carbonique. Mais, lorsque l'essai préalable avait démontré la présence soit de l'acide sulfureux, soit de l'acide sulfhydrique, on opérait, avant tout, l'absorption de l'un ou de l'autre de ces gaz. On sait, d'ailleurs, que l'on ne peut rencontrer simultanément ces deux gaz dans un mélange de substances gazeuses humides.

Pour absorber l'acide sulfureux, nous nous sommes servis de l'oxyde puce de plomb, fixé au moyen d'un peu d'empois à une baguette recourbée. Le contact du réactif doit être assez multiplié, et, lorsque la proportion d'acide sulfureux est faible, on ne doit pas craindre de prolonger pendant

douze heures le contact du bioxyde de plomb avec le gaz.

Au bout de ce temps, de nouvelles mesures faites à des intervalles plus ou moins éloignés cessent d'indiquer des différences sensibles dans le volume du résidu.

L'acide sulfhydrique peut être absorbé en introduisant dans le tube un cristal d'acétate neutre de plomb après l'avoir imprégné d'acide acétique.

Le gaz, débarrassé d'acide sulfureux, ou d'acide sulfhydrique, puis d'acide carbonique par la potasse, est ensuite privé d'oxygène au moyen de la dissolution alcaline d'acide pyrogallique.

Le résidu ne peut se composer que d'azote, d'hydrogène, d'oxyde de carbone, et de carbures d'hydrogène. En l'absence d'autres carbures d'hydrogène que le gaz des marais, on peut rechercher l'oxyde de carbone par le protochlorure de cuivre acide ou ammoniacal. Au surplus, nos expériences ont été négatives à l'égard de ce gaz, même lorsque nous avions affaire à des mélanges contenant de l'acide carbonique et du protocarbure d'hydrogène.

Lorsque le gaz contenu dans les tubes renferme, mélangé à de l'air, soit de l'acide sulfureux, soit de l'acide sulfhydrique, on doit s'attendre à voir l'un comme l'autre de ces gaz disparaître, en tout ou en partie, en présence de l'air humide. Quelque soin que l'on prenne, on trouve toujours au bout de quelque temps la composition du mélange gazeux altérée par suite de la réaction mutuelle des éléments. Aussi est-il à désirer que le gaz soit desséché avant de pénétrer dans le tube.

Dans le cas de gaz de cette nature, on avait eu soin, d'ailleurs, de constater préalablement sur les lieux la présence ou l'absence du gaz le plus altérable.

Dosage des carbures d'hydrogène. — La recherche des carbures d'hydrogène, surtout lorsqu'ils n'existent qu'en faible proportion dans un mélange et en présence de l'azote, est assez délicate.

Lorsque la proportion du carbure est assez forte pour que le gaz (traité préalablement par la potasse et par le pyrogallate alcalin) détone par son mélange avec l'oxygène dans l'eudiomètre, le problème est un peu simplifié. Néanmoins, la présence de l'azote dans le gaz peut nuire à l'exactitude de l'analyse à raison de la formation de produits nitreux sous l'influence de l'oxygène en contact avec l'azote dans certaines conditions (1).

Lorsque le mélange gazeux n'est pas combustible sous l'influence de l'étincelle électrique dans l'eudiomètre, et qu'on veut y chercher des faibles quantités de carbure d'hydrogène, par exemple, il est un procédé qui consiste à ajouter au gaz que l'on veut analyser une certaine quantité du mélange gazeux provenant de la décomposition de l'eau par la pile. Ce procédé est fondé sur ce principe, que ce mélange, disparaissant intégralement, ne doit plus être pris en considération après la combustion; mais, pour qu'il en soit ainsi dans la pratique, il faut des précautions délicates et minutieuses, ainsi qu'il résulte des travaux récents de M. Bunsen sur l'eudiométrie.

Nous avons préféré communiquer aux gaz la propriété combustible au moyen d'une addition d'hydrogène et d'oxygène chimiquement purs, essayés d'avance et mesurés séparément avec toute l'exactitude possible (2).

On ajoute un peu plus d'oxygène qu'il ne faut pour faire disparaître l'hydrogène introduit. On examine ensuite : 1° si

(1) Ces produits augmentent le nombre qui représenterait l'absorption réelle après la détonation. L'absorption lente de ces produits par le mercure altère la netteté du ménisque et l'exactitude des lectures. A cet égard, nous avons pris en considération les résultats constatés par M. Regnault, par M. Bunsen et par M. Doyère.

(2) L'oxygène préparé par le chlorate de potasse est agité avec une dissolution de potasse. Essayé ensuite par l'acide pyrogallique et la potasse en excès, il doit disparaître sans résidu.

L'hydrogène est préparé avec du zinc en lames et purifié par la potasse. Brûlé avec de l'air normal, il doit donner une absorption égale à une fois et demie son volume et accuser 20,9 d'oxygène.

l'absorption est ou non égale à une fois et demie le volume de l'hydrogène introduit ; 2° s'il s'est fait de l'acide carbonique par la combustion ; 3° s'il reste de l'oxygène en excès, et dans ce cas on détermine sa proportion. Connaissant par là l'oxygène consommé, on peut, après avoir défalqué la proportion absorbée par l'hydrogène ajouté, connaître par le calcul habituel la proportion d'oxygène qui s'est combinée au carbone, et celle qui a brûlé l'hydrogène dans le cas de la présence d'un carbure d'hydrogène dans un gaz renfermant plus ou moins d'azote.

Nous sommes parvenus par ces moyens à déceler la présence de quelques millièmes de gaz inflammables dans des mélanges gazeux contenant des proportions considérables d'acide carbonique, d'oxygène et d'azote.

Pour reconnaître si les carbures d'hydrogène étaient simples ou mélangés, nous avons fait usage de l'acide sulfurique, du protochlorure de cuivre, du chlore humide dans l'obscurité. Enfin, pour absorber les traces de vapeurs hydrocarburées qui auraient pu à la rigueur se trouver mélangées à des carbures gazeux (surtout dans les localités où ces gaz combustibles se dégageant dans un terrain où l'on constate la formation de naphte), nous avons agité souvent les gaz avec un peu d'alcool ; on absorbe ensuite l'alcool en agitant celui-ci avec de l'acide sulfurique pur et moyennement étendu, en employant dans chaque cas la pipette à gaz.

Plusieurs gaz ainsi traités et débarrassés des matières volatiles hydrocarburées qu'ils pouvaient contenir ont fourni ensuite des nombres très-nets à l'analyse eudiométrique.

TROISIÈME PARTIE.

Résultats des recherches analytiques.

Ces résultats ont été groupés en cinq paragraphes, d'après les gisements d'où provenaient les gaz examinés. Ces groupes naturels sont :

Le Vésuve ;
Les Champs Phlégréens ;
Vulcano, dans les îles Eoliennes ;
L'Etna ;

Les diverses émanations d'acide carbonique et d'hydrogène carboné qui, en Sicile, portent les noms de *Salses,* de *Macaluba*, de *Salinelle,* etc.

Enfin nous avons rapporté, quand l'occasion paraissait l'exiger, les analyses comparatives d'air atmosphérique recueilli dans certaines localités.

On comprendra facilement, d'ailleurs, qu'il nous eût été impossible de donner, dans le présent travail, des détails circonstanciés sur les gisements eux-mêmes et sur le rôle que paraît jouer, dans l'économie des forces volcaniques, chaque nature d'émanations. En nous bornant à présenter ici ce qui, dans cet ordre de considérations, nous semblait indispensable pour faire comprendre le but de nos recherches, nous renverrons, pour de plus grands développements, aux publications déjà faites sur ce sujet par l'un de nous.

Tous les gaz examinés dans ce Mémoire contenaient invariablement de la vapeur d'eau : on n'a mentionné cette dernière que dans les cas où la proportion en paraissait plus considérable que d'ordinaire.

En faisant suivre d'un 0,0 la dénomination d'un gaz dans les tableaux d'analyses, nous avons voulu indiquer que nous

avions recherché ce gaz sans en trouver des quantités sensibles, ou, au moins, suffisantes pour permettre d'en conclure l'existence avec certitude.

§ I. — VÉSUVE.

A. Fumerolles chlorhydrosulfureuses.

Ces émanations ont été recueillies et étudiées sur plusieurs points différents du cratère supérieur. Elles y présentaient d'ailleurs une énergie variable, accusée, comme on va le voir, à la fois par la température et par les proportions des gaz acides.

1°. *Fumerolles du bord oriental de la grande cavité de* 1850. (Gaz recueilli le 7 juin 1856.)

Ces fumerolles ont eu leur maximum d'intensité vers le mois de septembre 1855. Le gaz s'en échappait alors à une température très-élevée et sous une assez forte pression.

La vapeur extraordinairement suffocante, recueillie, à cette époque, dans une dissolution de soude caustique, contenait les proportions relatives suivantes d'acides chlorhydrique et sulfureux :

Acide chlorhydrique. . . .	86,2
Acide sulfureux.	13,8

La simple condensation des mêmes vapeurs acides, en juin 1855, indiquait 99,9 d'eau.

Voici les températures maxima qu'ont successivement présentées ces fumerolles :

Mai 1855, pendant l'éruption du Vésuve.	85°
Juin 1855.	90°
Septembre 1855.	180°
Juin 1856.	154°

Composition des gaz recueillis en juin 1856 (1).

Vapeur d'eau en proportion considérable.

Acide carbonique..	0,0	
Acide sulfureux...	2,6	
Oxygène.........	18,7	O:Az::19,3:80,7.
Azote...........	78,7	
	100,0	

L'eau distillée, introduite dans le tube, se troublait par les nitrates d'argent et de baryte. L'acide sulfureux s'était donc en partie transformé en acide sulfurique, et le nombre trouvé pour ce gaz doit être considéré comme un minimum. En outre, on peut attribuer, au moins en partie, à cette réaction le défaut d'oxygène dans l'air qui accompagnait les gaz acides.

2°. *Fumerolles du revers nord-ouest de la petite cavité de* 1850. (Gaz recueilli le 3 août 1856.)

Ces fumerolles jouent, pour le moins étendu des deux gouffres formés en 1850, le même rôle que les précédentes pour la plus considérable et la plus orientale de ces excavations. En juin 1856, elles présentaient les mêmes caractères et exactement la même température : 154 degrés. Au mois d'août suivant, cette température s'était abaissée à 82 degrés. Le gaz se composait alors, outre une quantité énorme de vapeur d'eau, de (2)

(1)

Gaz total.....................	1133
Après KO.....................	1103
Après pyrogallique............	890
Gaz après un contact de quarante heures avec $Pb O^2$...........	1148
Même gaz après KO............	1146

(2)

Gaz total...........	1019
Après $Pb O^2$........	994
Après KO..........	994
Après pyrogallique..	793

Acide carbonique..	0,0	
Acide sulfureux...	2,4	
Oxygène........	19,7	O : Az :: 20,2 : 79,8.
Azote...........	77,9	
	100,0	

Les parois intérieures du tube sont mouillées aussi d'acides chlorhydrique et sulfurique. On peut donc tirer les mêmes conclusions que pour le gaz précédent, et elles sont confirmées par l'analyse suivante, faite sur les lieux :

Gaz absorbable par la potasse.	3,8
Oxygène.................	17,9
Azote....................	78,3
	100,0

3°. *Fumerolles du bord nord-est de la grande cavité de* 1850. (Gaz recueilli le 5 juin 1856.)

Ces fumerolles, placées un peu plus loin du centre que celles du n° 1, n'en sont, pour ainsi dire, qu'une dégénérescence. Leur température était seulement de 66 à 70 degrés. Bien que les analyses que nous allons transcrire y indiquent encore quelques traces d'acide sulfureux et d'acide chlorhydrique, ces émanations, extraordinairement aqueuses, agissaient à peine sur le papier de tournesol. Elles ne noircissaient pas non plus l'acétate de plomb.

Composition du gaz. (Trois échantillons différents.)

	a (1)	*b* (2)	*c* (3)
Acide carbonique.....................	0,0	0,0	0,0
Acide sulfureux......................	1,7	0,3	1,0
Oxygène..............................	20,3	17,6	19,1
Azote................................	78,0	82,1	79,9
	100,0	100,0	100,0
Proportions d'oxygène pour 100 de O + Az.	20,65	17,6	19,3

(1)	Gaz total...........	1295
	Après KO..........	1273
	Gaz total...........	1112
	Après PbO^2........	1092
	Gaz (après KO).....	586
	Après pyrogallique..	465
(2)	Gaz total...........	1450
	Après KO..........	1446
	Après pyrogallique..	1190
(3)	Gaz total...........	790
	Après PbO^2........	782
	Après KO..........	781
	Après pyrogallique..	123

D'après ce qui vient d'être dit de la faible proportion des acides dans le gaz examiné sur les lieux, il est évident que l'on ne peut attribuer à la transformation, dans l'intérieur des tubes, de l'acide sulfureux en acide sulfurique le défaut d'oxygène qui atteint ici plus de 3 pour 100.

Au reste, quatre analyses de ce gaz, faites sur les lieux mêmes, ont donné les proportions suivantes d'oxygène pour 100 du mélange d'azote et d'oxygène :

17,9;   20,0;   19,9;   20,0.

Ces résultats confirment les précédents.

Nous nous sommes assurés, d'ailleurs, que ce défaut d'oxygène ne provenait pas d'une composition anormale de l'air ambiant. L'air atmosphérique, recueilli le même jour, à ce même point du cratère du Vésuve, et examiné à Paris, présentait la composition suivante (1) :

Oxygène....	21,00
Azote......	79,00
	100,00

4°. *Fumerolles du fond du gouffre de* 1854. (Gaz recueilli le 7 juin 1856.)

La cavité qui s'est formée en décembre 1854, quelques mois avant la grande éruption de mai 1855, présentait encore, en juin 1856, des fumerolles à une température de 74 degrés, sensiblement acides au papier de tournesol. La petite quantité de soufre qu'elles déposaient autour de leurs orifices annonçait déjà dans les émanations la présence de l'hydrogène sulfuré, dont la rencontre avec l'acide sulfureux pouvait aussi déterminer une précipitation de soufre.

L'essai, par le nitrate d'argent, de l'eau de lavage des tubes indique une petite quantité d'acide chlorhydrique dans le gaz.

Voici sa composition, telle qu'elle résulte des analyses faites soit à Paris dans le laboratoire, soit, d'une manière approximative, sur les lieux mêmes : l'existence de l'acide sulfureux a, d'ailleurs, été reconnue sur place.

---

(1)

Gaz total...........	1295
Après pyrogallique..	1023

	ANALYSE DU GAZ RAPPORTÉ (1).		ANALYSE DU GAZ sur les lieux.	
Acide carbonique.......	0,0	Gaz absorbable par la potasse.	2,1	2,6
Acide sulfureux..........	0,7			
Oxygène	19,5		19,6	18,9
Azote..................	79,8		78,3	78,5
	100,0		100,0	100,0
Oxygène pour 100 de O + Az.	19,6		20,0	19,5

(1) Gaz total.......... 1449
Après KO......... 1438
Après pyrogallique. 1155

Le rapprochement de ces nombres doit faire penser qu'une partie de l'acide sulfureux s'est transformée dans les tubes en acide sulfurique, en absorbant un peu d'oxygène.

D'autres fumerolles, aussi légèrement acides, et déposant du soufre dans le fond du même cratère de 1854, mais n'ayant qu'une température de 61 degrés, ont donné sur les lieux :

Gaz absorbable par la potasse...	1,0	1,0
Oxygène.....................	20,0	19,5
Azote....................	79,0	79,5
	100,0	100,0
Oxygène p. 100 de O + Az.....	20,2	19,7

B. Fumerolles sulfhydrocarboniques.

La constatation de ces fumerolles, tout à fait comparables à celles que M. Boussingault a décrites et analysées, en 1831, sur les côtes volcaniques de la Nouvelle-Grenade, nous paraît offrir quelque intérêt. C'est, en effet, la première fois qu'on a cité l'acide carbonique et même l'hydro-

gène sulfuré, parmi les gaz susceptibles de se dégager du cratère supérieur du Vésuve.

En 1855 et 1856, le domaine de ces émanations s'étendait sur les parties centrale et occidentale du cratère supérieur. Leur température variait entre 80 et 56 degrés, suivant les lieux et suivant les époques, ainsi qu'il a été établi dans de précédents Mémoires.

Au reste, l'acide sulfhydrique n'y existait jamais qu'en très-faibles quantités ou en traces imperceptibles. Le plus souvent, il n'agissait ni sur les organes, ni sur le papier d'acétate de plomb, et ne se trahissait que par un léger dépôt de soufre aux orifices. Ce dépôt ne s'observait même qu'en certains points, et, dans la plupart des cas, le phénomène se réduisait au dégagement d'une énorme proportion de vapeur d'eau, entraînant de l'air et de petites quantités d'acide carbonique.

Les gaz examinés par nous avaient été recueillis à trois époques différentes.

a. *Fumerolles du centre de la plaine*. (Gaz recueilli le 20 septembre 1855.) Température, 89 degrés ; *a'* deuxième tube rempli le même jour.

b. *Fumerolles de la plaine, à l'extrémité des petites laves de* 1842 *à* 1848. (Gaz recueilli le 7 juin 1856.) Température, 60 degrés.

c. *Fumerolles de la plaine, au pied du revers nord-ouest de la moindre des excavations formées en* 1850. (Gaz recueilli le 3 août 1856.) Température, 67 degrés.

	a		*a'* (3)	*b* (4)	*c* (5)
Acide sulfhydrique...	0,00(1)	0,00(2)	0,0	0,0	0,00
Acide carbonique....	9,52	9,26	3,5	1,3	3,45
Oxygène............	18,16	18,11	19,6	20,0	19,25
Azote..............	72,32	72,63	76,9	78,7	77,30
Gaz combustibles....	non cherch	0,00	n. cherchés	n. cherchés	n. cherchés
	100,00	100,00	100,0	100,0	100,00
Oxygène pour 100 de O + Az...........	20,07	20,15	20,35	20,2	19,95

(1) Cette analyse a été faite par M. B. Lewy, au moyen de l'appareil eudiométrique de M. Regnault. Voici les éléments numériques.

	TUBE à détonation.	GRAND TUBE ouvert.	TEMPÉRAT. de l'eau du manchon.	TEMPÉRAT. du mercure du baromètre.	BAROMÈTRE.
	mm	mm	o	o	mm
Gaz................	150,00	398,50	15,0	13,8	743,90
Après KO...........	150,00	329,00	15,0	13,5	743,95
Mesuré de nouveau..	150,00	327,50	15,0	13,3	744,15
Gaz + hydrogène...	150,00	762,50	15,0	13,5	744,15
Après étincelle.....	150,00	369,00	15,0	13,8	744,40

(2)	Gaz total...........	1424
	Après KO...........	1292
	Après pyrogallique...	1032
(3)	Gaz total...........	1421
	Après KO..........	1371
	Après pyrogallique..	1092
(4)	Gaz total...........	1196
	Après KO...........	1180
	Après pyrogallique..	940
(5)	Gaz total...........	810
	Après KO...........	782
	Après pyrogallique..	626

Trois analyses approximatives du gaz (*b*), et une analyse du gaz (*c*), exécutées sur les lieux les 7 juin et 3 août 1856, avaient donné les résultats suivants, qui viennent à l'appui de précédents, en même temps qu'ils établissent la variabilité de composition.

	GAZ (*b*).			GAZ (*c*).
Acide carbonique	1,6	2,1	1,3	4,6
Oxygène	98,4	19,6	98,7	18,6
Azote		78,3		76,8
	100,0	100,0	100,0	100,0
Oxygène p. 100 de O + Az	"	20,0	"	19,5

L'absence, dans ces émanations, de gaz susceptible d'absorber l'oxygène de l'air confiné avec lui dans les tubes ajoute de l'intérêt à cette circonstance, qui se représente encore ici, d'un défaut d'oxygène dans cet air, entraîné avec les émanations. Nous trouverons quelque chose de semblable dans les célèbres dégagements d'acide carbonique du lac d'Agnano.

C. Gaz des fumerolles de la lave de 1855.

1°. *Gaz des fumerolles sèches et des fissures de la lave incandescente.*

Ces gaz ont été recueillis et examinés à plusieurs époques et dans des circonstances diverses.

Et d'abord pendant la période active de l'éruption. De la matière en fusion s'échappaient d'abondantes vapeurs blanches que l'un de nous a condensées avec le plus grand soin, et qu'il a démontrées être absolument dénuées de vapeurs d'eau, les portions condensables consistant uniquement en chlorures et sulfates alcalins. La masse considérable de gaz qui paraissait les entraîner mécaniquement, ne contenant

point d'acide carbonique, ne pouvait être considérée que comme de l'air atmosphérique attiré, comme par une sorte de cheminée d'appel, au travers des fissures du sol et de la lave elle-même.

Le 24 mai 1855, un tube (*a*) effilé à ses deux extrémités a été rempli, au moyen d'un soufflet, du gaz qui accompagnait les fumerolles sèches de la lave en mouvement, puis fermé à la lampe sur les lieux.

Plus tard, le 22 juin, un mois environ après que la lave eut cessé de couler, d'autres tubes (*b*) ont été remplis, au moyen d'une pompe Gay-Lussac, de l'air qui s'échappait des fissures incandescentes de la lave, en un point situé au pied de la première cascade formée par la coulée.

Enfin, quelques mois après, le 19 septembre 1855, des tubes (*c* I et II), préalablement vidés d'air, ont été ouverts au-dessus des fissures incandescentes de la lave dans la Vetrana, au pied de l'observatoire, puis fermés à la lampe sur les lieux mêmes.

Voici les résultats qu'a donnés l'analyse de ces gaz.

	a	*b*	*c* I.	*c* II. (1)
Gaz absorbables par la potasse.	0,64	0,00	0,03	0,07
Oxygène.....................	20,00	20,70	20,50	20,77
Azote.......................	78,36	79,30	79,47	79,16
	100,00	100,00	100,00	100,00
Oxygène pour 100 de O + Az .	20,33	20,70	20,50	20,78

(1) L'analyse de ce gaz, provenant d'un autre tube que **c I**, a été faite par M. Lewy, au moyen de l'eudiomètre de M. Regnault et par la méthode de combustion. Voici les éléments du calcul :

	TUBE a détonation.	GRAND TUBE ouvert.	TEMPÉRATURE de l'eau du manchon.	TEMPÉRATURE du mercure du baromètre.	BAROMÈTRE.
	mm	mm	o	o	mm
Gaz................	150,00	385,75	15,0	13,5	753,65
Après KO........ .	150,00	385,00	15,0	13,8	753,95
Mesuré de nouveau.	150,00	383,50	15,0	14,0	754,30
Gaz + hydrogène ...	150,00	916,00	15,0	14,5	754,75
Après détonation....	150,00	461,50	15,0	14,5	754,80

D'après les observations et les expériences faites sur les lieux, il ne peut y avoir aucun doute sur la nature de la petite fraction de gaz absorbable par la potasse : c'étaient des traces d'acide sulfureux.

Quant aux proportions relatives d'oxygène et d'azote dans l'air qui accompagne ces fumerolles de la lave, et qui en forme même à peu près exclusivement l'élément gazeux, on peut remarquer que, dans certains cas, comme dans le contenu du tube (*a*), il y a défaut notable d'oxygène, tandis que,

dans d'autres cas (tube *c* II), les deux éléments de l'air atmosphérique se trouvent à très-peu près dans les rapports normaux. Ce fait s'explique très-bien, ce nous semble, par la remarque suivante que l'un de nous a faite sur les lieux, à savoir que quelques-unes de ces fumerolles de la lave étaient absolument sèches et n'entraînaient avec elles aucun acide, tandis que d'autres, servant de transition à des fumerolles d'un autre ordre, contenaient déjà de petites quantités d'acide chlorhydrique et sulfureux et de vapeur d'eau que l'on pouvait condenser par un froid artificiel. Les nombres suivants représentent les proportions d'oxygène de l'air entraîné par deux fumerolles qui, à quelques mètres l'une de l'autre, présentaient cette différence dans leurs caractères :

	Fumerolles non acides.	Fumerolles acides.
	20,9	
	20,9	19,7
	21,0	19,5
	20,6	19,8
	20,4	
Moyenne.	20,8	19,7

La différence est, comme on le voit, parfaitement tranchée : les unes rejetaient de l'air sensiblement pur, les autres de l'air légèrement appauvri en oxygène.

2°. *Gaz des fumerolles ammoniacales.*

Les fumerolles aqueuses qui déposaient le chlorhydrate d'ammoniaque se sont établies principalement dans les portions inférieures du cours de la lave. Le gaz de l'une de ces fumerolles à une température de 130 à 140 degrés, recueilli le 24 septembre 1855, entre Massa di Somma et San Sebastiano, et analysé par M. Lewy, au moyen de l'eudiomètre de M. Regnault, a donné les résultats sui-

vants (1) :

Gaz absorbable par la potasse.	0,21
Oxygène....................	20,67
Azote......................	79,12
	100,00

Si la petite fraction absorbée par la potasse était de l'acide carbonique, ce serait la seule circonstance dans laquelle un gaz recueilli sur le parcours même de la lave aurait donné quelques indices de la présence de cet acide.

§ II. — CHAMPS PHLÉGRÉENS.

On a étudié les deux principaux groupes d'émanations des Champs Phlégréens, qui sont la *Solfatare de Pouzzoles* et les bords du *lac d'Agnano.*

A. *Solfatare de Pouzzoles.*

Ce groupe comprend deux variétés de fumerolles. La première, à la *Grande Solfatare,* dégage, sous une pression assez forte et à une température qui varie de 88 à 92 degrés, avec une masse énorme de vapeur d'eau, des gaz acides qui déposent autour de l'orifice du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfure d'arsenic, où l'on trouve des traces de phosphore, de sélénium et de cuivre.

On a recueilli ces gaz à deux époques différentes, et à chaque fois on a pris deux échantillons. Voici l'analyse des quatre gaz.

(1) Voici les éléments numériques de l'analyse :

	TUBE à détonation.	GRAND TUBE ouvert.	TEMPÉRATURE de l'eau du manchon.	TEMPÉRATURE du mercure du baromètre.	BAROMÈTRE
	mm	mm	o	o	mm
Gaz..............	150,00	262,30	16,0	13,75	760,60
Après KO.........	150,00	261,00	16,0	13,50	760,60
Mesuré de nouveau..	150,00	260,00	16,0	13,50	760,60
Gaz + hydrogène....	150,00	546,00	16,0	13,80	760,60
Après détonation....	150,00	169,80	16,0	13,80	760,70

Gaz de la Grande Solfatare.

	30 JUILLET 1856.		10 JUIN 1856.	
	N° I (2).	N° II (3).	N° I (4).	N° II (5).
Acide sulfureux (1)...	24,7	0,0	6,8	6,4
Acide carbonique....	0,0	5,7	0,7	0,0
Oxygène............	14,5	18,4	92,5	19,4
Azote..............	60,8	75,9		74,2
Gaz combustibles....	0,0	Non cherchés	Non cherchés.	Non cherchés
	100,0	100,0	100,0	100,0
Oxygène pour 100 de O + Az...........	19,1	19,5	"	20,8

(1) On a constaté, d'ailleurs, dans ces gaz, que l'absorption par le bioxyde de plomb n'était pas due à l'acide sulfhydrique.

(2)	Gaz total..............	1260
	Après PbO^2..........	950
	Après KO...........	948
	Gaz (après KO)......	953
	Après pyrogallique...	770
	Gaz (apr. KO et pyr.).	770
	Hydrogène ajouté....	324
	Oxygène ajouté......	566
	Après étincelle......	1171
	Absorption trouvée..	489
	Absorption calculée..	484
(3)	Gaz total............	1161
	Après PbO^2.........	1162
	Gaz total............	565
	Après KO...........	533
	Après pyrogallique...	430
(4)	Gaz total...........	1312
	Après PbO^2........	1256
	Après KO..........	1252
(5)	Gaz total..........	823
	Après KO.........	770
	Après pyrogallique..	610
	Gaz total..........	890
	Après PbO^2........	832

Il y a lieu de faire ici plusieurs remarques.

Les gaz recueillis le 30 juillet l'ont été au moyen d'appareils exempts de tout reproche. Il n'en est pas de même pour les tubes remplis le 10 juin. Ils avaient dû rester quelques moments bouchés à la cire avant d'être étirés à la lampe.

On peut observer que, des deux échantillons recueillis le 30 juillet, l'un est très-riche en acide sulfureux, tandis que l'autre n'en a pas donné de trace à l'analyse. On ne doit cependant pas en conclure que ce dernier en fût absolument exempt à son entrée dans le tube, car il se pourrait qu'une certaine proportion de cet acide s'y fût ultérieurement transformée en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'air confiné avec lui, oxygène qui est d'ailleurs en défaut dans cet échantillon comme dans le premier.

Ajoutons encore que la présence, dans les gaz de la Grande Solfatare, d'une proportion considérable d'acide sulfureux, semble d'autant plus singulière, que rien de ce que l'on observe sur les lieux n'avait porté à en prévoir l'existence. Ne pourrait-on pas expliquer cette anomalie apparente en admettant qu'il s'est passé, au moment même où le gaz a été recueilli, une transformation de l'acide sulfhydrique en acide sulfureux, analogue à celles que MM. Melloni et Piria ont observées pour les émanations gazeuses de cette même solfatare (1), et que ce dernier savant a reproduites dans le laboratoire par ses ingénieuses expériences?

Ce qui est incontestable, c'est qu'à deux moments fort peu distants l'un de l'autre, le gaz rejeté par la même bouche, tantôt contenait une notable proportion d'acide carbonique, tantôt en était absolument dénué. Ce fait de variabilité dans la teneur du gaz est sans doute en rapport avec ce qu'il y a d'inégal et d'alternatif dans les tumultueux

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIV, page 331.

et bruyants dégagements du soupirail. Il est d'ailleurs en connexion évidente avec ce qui s'observe à quelques mètres plus loin, à la *Petite Solfatare*, où des variations du même genre s'observent, non plus entre l'acide sulfureux et l'acide carbonique, mais entre ce dernier gaz et l'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire pour des émanations correspondant à une intensité volcanique moindre.

Voici les résultats de l'analyse des émanations *sulfhydrocarboniques* de la Petite Solfatare, recueillies les 10 juin et 30 juillet 1856. Les orifices distingués par les n°s 2, 3 et 4 sont ceux qui sont désignés de la même manière dans la communication faite par l'un de nous à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus*, tome XLIII, page 747).

Gaz de la Petite Solfatare.

	ORIFICE N° 2.				ORIFICE N° 3.	ORIFICE N° 4.
	10 JUIN. Température 95° à 95°,5.		30 JUILLET. Température 72 à 76°.		30 JUILL. T. 90 à 91°.	30 JUILL. Temp. 92°.
Acide sulfhydrique...	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0
Acide carbonique....	6,3	2,90	19,2	17,7	30,5	31,7
Oxygène............	19,4	18,25	16,2	16,7	8,9	7,5
Azote..............	74,3	78,85	64,6	65,6	60,6	60,8
Gaz combustibles.....	0,0	Non cherchés	N. cherch.	N. cherch	N. cherch.	N. cherch.
	100,0 (1)	100,00 (2)	100,0 (3)	100,0 (4)	100,0 (5)	100,0 (6)
Oxygène pour 100 de O + Az..........	20,7	18,8	19,1	20,2	12,8	10,9

(1)

Gaz total..............	15475
Après KO..............	14500
Après pyrogallique.....	11500
Gaz (après KO et pyrog.).	6360
Hydrogène ajouté.......	3285
Oxygène ajouté.........	1915
Après étincelle.........	6605
Après KO..............	6570
Absorption trouvée.....	4955
Absorption calculée....	4927

(2)

Gaz total..........	1348
Après KO.........	1309
Après pyrogallique.	1063

(3)

Gaz total..........	1158
Après KO..........	935
Après pyrogallique..	750

(4)

Gaz total..........	1105
Après KO.........	909
Après pyrogallique.	725

(5)

Gaz total..........	1457
Après KO..........	1013
Après pyrogallique.	983

(6)

Gaz total..............	1442
Après KO..............	984
Après pyrogallique.....	877
Gaz (après KO et pyrog.)	668
Hydrogène ajouté.......	292
Oxygène ajouté.........	160
Après étincelle.........	678
Après KO..............	"
Après pyrogallique....	667
Absorption trouvée.....	442
Absorption calculée....	438

Les remarques à faire sont les suivantes :

1°. Ces gaz sont, comme ceux de la Grande Solfatare, extrêmement aqueux. Les tubes, au moment de leur ouverture sur le mercure, se remplissaient souvent de ce liquide jusqu'aux trois quarts de leur capacité.

2°. Aucune des analyses précédentes n'a donné trace d'acide sulfhydrique. Néanmoins, il ne peut y avoir aucun doute sur l'existence originaire de ce gaz dans ces émanations. Tout l'indique, en effet : dépôt de soufre aux orifices ; action sur les organes respiratoires, sur l'acétate de plomb, sur l'argent ; enfin les analyses sommaires faites sur les lieux et qui ont donné pour les gaz de ces trois orifices les rapports suivants :

	ORIFICE N° 2.	ORIFICE N° 3.			ORIFICE N° 4	
Acide sulfhydrique	1,8	1,8	2,7	0,8	16,5	56,3
Acide carbonique..	7,5	2,5	16,5	4,3	32,4	
Oxygène et azote...	90,7	95,7	80,8	94,9	51,1	43,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Il faut donc nécessairement admettre que la totalité de l'acide sulfhydrique enfermé dans les tubes s'y est transformée aux dépens de l'oxygène et au contact de l'eau. Une circonstance curieuse, c'est que l'eau distillée, après avoir servi au lavage du tube rempli à l'orifice n° 4, le plus riche en acide sulfhydrique, précipitait notablement par le chlorure de baryum acide. Ne serait-il pas possible que le verre humide jouât ici le même rôle que les substances poreuses qui, aux bains d'Aix en Savoie, et d'après l'observation de M. Dumas, transforment au contact de l'air directement l'acide sulfhydrique en acide sulfurique? La présence d'une quantité considérable d'eau, à une température voisine de 100 degrés, ne doit pas être indifférente dans cette circon-

stance. C'est évidemment à la transformation de l'hydrogène sulfuré soit en eau et en acide sulfurique, soit en eau et en soufre, qu'il faut attribuer, au moins pour la plus grande partie, l'extrême pauvreté en oxygène de l'air restant.

Néanmoins, si l'on jette les yeux sur le tableau précédent, on se convaincra facilement que les proportions d'acide sulfhydrique trouvées sur les lieux, proportions qui, par suite même du procédé employé, ne pouvaient être qu'un maximum, seraient insuffisantes pour expliquer seules l'appauvrissement en oxygène des gaz des tubes. Cela est particulièrement vrai pour les gaz de l'orifice n° 3, qui n'ont donné, en moyenne, sur les lieux, que 1,8 d'acide sulfhydrique. Or cet acide sulfhydrique, dans l'hypothèse même de sa transformation en acide sulfurique et eau, ne pouvait absorber qu'un peu moins du double de son volume en oxygène, tandis que l'analyse accuse une disparition d'oxygène qui atteint 7,2. Nos recherches sur les émanations du groupe suivant vont d'ailleurs montrer que l'air exhalé par elles est déjà appauvri en oxygène, même lorsqu'elles ne contiennent que de l'acide carbonique.

B. *Lac d'Agnano.*

Les émanations de ce groupe sont comme la suite et le complément de celles du groupe précédent. On y trouve deux ordres de fumerolles, dont les plus élevées dans l'échelle éruptive et les plus chaudes, les *Stufe de San-Germano,* sont, comme celles de la Petite Solfatare, *sulfhydro-carboniques,* tandis que les dernières et les moins thermales, la *grotte du Chien* et la *grotte d'ammoniaque,* se composent uniquement d'*acide carbonique.*

1°. *Stufe de San-Germano.*

Les gaz ont été recueillis aux *Stufe* les 10 juin et 28 juillet 1856. On s'est assuré sur les lieux que toutes les éma-

nations noircissaient le papier d'acétate de plomb, mais les proportions d'acide sulfhydrique ont toujours été trop faibles pour pouvoir être mesurées par l'absorption. Ces fumerolles se distinguent donc de celles de la Petite Solfatare, en ce que l'acide sulfhydrique, quoique y existant toujours, n'y forme jamais que des traces. On conçoit d'après cela que les gaz rapportés dans les tubes n'aient présenté à Paris aucune réaction de l'acide sulfhydrique.

Ces dégagements sont d'ailleurs extrêmement riches en vapeur d'eau.

Voici les résultats de l'analyse des gaz recueillis à trois orifices correspondant à ceux qui portent les mêmes numéros dans la communication faite à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus*, tome XLIII, page 749).

	ORIFICE N° I.			ORIFICE N° II.	
	10 JUIN. T. 71 à 87°.	28 JUILLET. Température 83 à 93°.		10 JUIN. T 72 à 80°,7	28 JUILL. T. 78 à 84°.
Acide sulfhydrique..	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0
Acide carbonique....	7,25	3,3	11,8	14,52	15,8
Oxygène..........	19,22	20,1	18,0	17,65	17,3
Azote..............	73,53	76,6	70,2	67,83	66,9
Gaz combustibles....	N.cherchés	N.cherchés	Traces?	0,00	N.cherchés
	100,00(1)	100,0(2)	100,0(3)	100,00(4)	100,0(5)
Oxygène pour 100 de O + Az..........	20,8	20,7	20,4	20,65	20,5

(1) Gaz total.......... 14685
Après KO.......... 13600
Après pyrogallique. 10770

(2) Gaz total.......... 1345
Après KO.......... 1300
Après pyrogallique.. 1030

(3) Gaz total............... 1559
Après KO............... 1375
Après pyrogallique....... 1095
Gaz (après KO et pyrog.). 5915
Hydrogène ajouté........ 2855
Oxygène ajouté........... 1500
Après étincelle........... 6010
Après KO............... 5950
Après pyrogallique....... "
Absorption trouvée...... 4260
Absorption calculée...... 4282

(4) Gaz total................ 1501
Après KO............... 1283
Après pyrogallique....... 1018
Gaz (après KO et pyrog.).. 6325
Oxygène ajouté.......... 1700
Hydrogène ajouté........ 3055
Après étincelle........... 6510
Après KO............... 6480
Après pyrogallique....... 6310
Absorption trouvée..... 4570
Absorption calculée...... 4582

(5) Gaz total................ 1293
Après KO............... 1089
Après pyrogallique...... 865

2°. *Grotte du Chien et grotte d'ammoniaque.*

Les gaz recueillis le 10 juin aux émanations purement *carboniques* ont présenté la composition suivante :

	GROTTE DU CHIEN. Témpérat. du gaz... 29°,0 Températ. de l'air... 24°,5		GROTTE D'AMMONIAQUE Tempér. du gaz . 32°,0 Tempér. de l'air.. 24°,7
	I.	II.	
Acide carbonique......	67,1	73,6	81,1
Oxyde de carbone......	0,0	Non cherché.	Non cherché.
Oxygène.............	6,5	5,3	3,8
Azote................	26,4	21,1	15,1
	100,0 (1)	100,0 (2)	100,0 (3)
Oxygène pour 100 de O + Az............	19,4	20,2	20,1

(1) Gaz total 1170
Après KO......... 385
Après pyrogallique. 310
Après Cu^2Cl... ... 311

(2) Gaz total....... .. 1030
Après KO........ 272
Même gaz (apr. KO) 7615
Après pyrogallique. 6090

(3) Gaz total........... 1419
Après KO........... 268
Même gaz (après KO). 7415
Après pyrogallique.. 5925

Pour compléter ce qui est relatif aux émanations purement carboniques du lac d'Agnano, nous ajouterons que l'un de nous ayant recueilli le gaz qui se dégage du lac lui-même, à peu de distance des bords, l'a trouvé presque entièrement composé d'acide carbonique. Le résidu laissé par la potasse était insignifiant.

Des analyses qui précèdent, on peut conclure :

1°. Que l'on retrouve dans ces émanations d'un ordre inférieur la même variabilité qui a été démontrée pour les fumerolles d'une intensité éruptive plus grande ;

2°. Que l'appauvrissement en oxygène de l'air entraîné avec les gaz est d'autant plus remarquable que, pour la grotte du Chien et pour la grotte d'ammoniaque, les réactifs les plus sensibles n'indiquent, même sur les lieux, aucune trace d'une substance qui, comme l'acide sulfhydrique, pourrait être soupçonnée d'avoir absorbé une partie de l'oxygène en défaut. Si l'on se refusait absolument à voir une relation entre cette disparition de l'oxygène et la présence de l'acide carbonique, on pourrait, à la rigueur, concevoir que cette absorption de l'oxygène eût lieu par l'acide sulfhydrique à des profondeurs assez considérables pour qu'aucune trace de ce dernier gaz ne parvînt à la surface. Mais, si l'on considère que les émanations sulfurées de San-Germano sont seulement placées à quelques mètres de distance, cette supposition paraîtra peu vraisemblable.

Nous avons cru intéressant de recueillir comparativement et d'examiner l'air atmosphérique dans le groupe des émanations du lac d'Agnano. Dans le tableau suivant, *a* représente l'air recueilli le 7 août 1856, vers 10 heures du matin, à 3 ou 4 mètres au-dessus du niveau du lac d'Agnano; température, 22 degrés;

b, l'air recueilli le même jour, à la même heure, dans la chambre habitée par le gardien des Stufe de San-Germano;

c, l'air recueilli le même jour, à la même heure, dans un des cabinets des Stufe; température de l'atmosphère dans ce cabinet, 33°,5.

Il nous a paru de quelque intérêt d'examiner l'air atmosphérique *d*, recueilli dans l'intérieur de la grotte de Pausilippe, qui est, comme on sait, continuellement parcourue par un nombre considérable d'hommes et d'animaux, et éclairée par des lampes. Enfin, la dernière colonne *e* du tableau donnera la composition de l'air recueilli à quelques mètres au-dessus de la Méditerranée, dans la traversée de Civita-Vecchia à Marseille.

	a (1)	*b* (2)	*c* (3)	*d* (4)	*e* (5)
Acide carbonique....	0,13	0,63	0,39	0,15	0,00
Oxygène............	20,80	20,58	20,62	20,63	20,93
Azote..............	79,07	78,79	78,99	79,22	79,07
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Oxygène p. 100 parties de O + Az	20,82	20,71	20,70	20,67	20,93

		I.	II.	III.
(1)	Gaz total........	1415	11720	789
	Après KO.......	1413	11705	788
	Après pyrogalliq.	1121		

(2)	Gaz total.......	1428
	Après KO......	1419
	Après pyrogalliq.	1125
(3)	Gaz total.......	3320
	Après KO......	3307
	Après pyrogall..	2625
(4)	Gaz total.......	14657
	Après KO.	14635
	Après pyrogalliq.	11610
(5)	Gaz total....., .	32000
	Après KO......	32010
	Après pyrogall..	25300

§ III. — VULCANO.

Parmi les îles de Lipari, Vulcano est incontestablement celle qui, dans son état actuel, est la plus propre à permettre l'étude des divers ordres d'émanations volcaniques. En effet, à l'exception des *fumerolles sèches*, ou dégagements de chlorures alcalins anhydres, qui paraissent ne se produire qu'à la sortie des laves, elle les présente tous avec des caractères d'une netteté parfaite, tant pour la composition que pour le gisement. On a examiné successivement :

A. Les produits gazeux des émanations acides du fond

du cratère ; quelques-unes donnent une flamme bleuâtre dont la température fond le plomb et non l'argent. La température des autres varie entre 200 et 60 degrés ; toutes dégagent de l'acide sulfureux, et l'on recueille à leurs orifices l'acide borique, le soufre, les chlorhydrate et iodhydrate d'ammoniaque, un sulfoséléniure d'arsenic avec traces de phosphore ;

B. Les fumerolles à acide sulfureux avec dépôt de soufre, sur la pente extérieure du cône de Vulcano ;

C. Les émanations sulfhydrocarboniques de l'*Acqua bollente*, au pied du même cône ;

D. Les émanations voisines d'acide carbonique.

A. Fumerolles a flammes sulfureuses du fond du cratère.

Deux tubes ont été remplis aux flammes déposant l'acide borique, deux autres aux émanations avec flammes dont les orifices sont dépourvus d'acide borique. Ces gaz sont très-chargés de vapeur d'eau. De part et d'autre, l'eau de lavage des tubes précipite par les sels de baryte, et surtout par les sels d'argent.

	GAZ DES FLAMMES avec dépôt d'acide borique.		GAZ DES FLAMMES sans dépôt d'acide borique.	
	I. (1)	II. (2)	I (3)	II. (4)
Acide carbonique....	0,00	0,0	0,00	0,00
Acide sulfureux......	39,13	1,7	27,50	21,30
Oxygène............	10,10	11,9	14,02	15,07
Azote.	50,77	86,4	58,48	63,63
Gaz combustibles....	Non cherchés.	Non cherchés.	0,00 ?	Non cherchés.
	100,0	100,0	100,	100,00
Oxygène pour 100 de l'air mélangé... ..	16,6	12,1	19,4	19,1

(1)	Gaz total..........	874
	Après KO.........	532
	Gaz (après KO).....	5255
	Après pyrogallique.	4270
(2)	Gaz total..........	14686
	Après KO.........	14443
	Après pyrogallique.	12700
	Gaz total..........	7595
	Après PbO^2.......	7486
(3)	Gaz total..........	13256
	Après KO.........	9600
	Après pyrogallique.	7740
	Gaz total..........	797
	Après PbO^2.......	585
	Gaz (ap. KO et pyr.)	5290
	Hydrogène ajouté...	3650
	Oxygène ajouté. ...	4345
	Après étincelle. ...	7750
	Après KO.........	7730
	Après pyrogallique.	5200
	Absorption trouvée.	5535
	Absorption calculée.	5475
	Oxygène consommé..	1815
(4)	Gaz total..........	13935
	Après KO....... .	10970
	Après pyrogallique.	8870
	Gaz total..........	8657
	Après PbO^2.......	6710

On voit encore ici, comme au Vésuve, l'exclusion mutuelle de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. De plus, l'air mélangé à l'acide sulfureux est remarquablement appauvri en oxygène; mais ici, comme dans les fumerolles chlorhydrosulfureuses du Vésuve, on peut se demander si l'air entraîné avec les émanations elles-mêmes était déjà en partie désoxygéné, ou si cet effet est entièrement dû à la réaction postérieure, dans l'intérieur des tubes, de l'acide sulfureux sur l'oxygène. Néanmoins, la présence des flammes sulfureuses, qui ne peut être raisonnablement attribuée qu'à la combustion, sous l'influence de l'air, de l'hydrogène sulfuré (ou peut-être de la vapeur de soufre), tend à faire pencher pour la première opinion.

Nous avons recherché inutilement des traces d'iode dans les gaz et dans les eaux condensées aux fumerolles.

B. Fumerolles sulfureuses du flanc nord du cône de Vulcano.

Ces fumerolles sont d'une intensité volcanique immédiatement inférieure à celle des précédentes. Leur température, observée les 18 octobre 1855 et 8 juillet 1856, était constamment de 94 degrés. Elles déposent du soufre à leurs orifices, et le liquide qui résulte de leur condensation ne se trouble qu'imperceptiblement par le nitrate d'argent. Les gaz de quelques-unes de ces fumerolles, observées sur les lieux en certains moments, se sont entièrement dissous dans l'eau, sans résidu appréciable, et, comme nous n'y trouvons point d'acide carbonique, il faut admettre qu'il ne s'en dégageait alors qu'un mélange de vapeur d'eau et d'acide sulfureux. D'autres fois, le résidu laissé par la potasse était très-considérable. Il y a donc variation continuelle. Voici les résultats de l'analyse de deux échantillons de ces gaz, recueillis le 8 juillet 1856 :

	I (1).	II (2).
Acide carbonique..	0,0	0,0
Acide sulfureux...	84,2	69,6
Oxygène........	15,8	5,5
Azote..........		24,9
	100,0	100,0
Oxygène pour 100 de l'air mélangé.		18,8

On peut faire les mêmes remarques et déduire les mêmes conclusions que pour les fumerolles précédentes. Néanmoins, un coup d'œil jeté sur les analyses suivantes, exécutées sur les lieux mêmes, et, par conséquent, avant que l'acide sulfureux eût pu réagir sur l'oxygène, analyses qui sont entièrement confirmées par celles qui viennent d'être rapportées, doit faire admettre qu'ici il y avait défaut d'oxygène dans l'air exhalé avec les émanations.

Acide sulfureux..	62,3	87,3	89,2	75,8	84,2	69,6
Oxygène........	6,4	12,7	10,8	4,4	15,8	5,5
Azote..........	31,3			19,8		24,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Oxygène pour 100 de O + Az....	17,0			18,2		18,2

C. Acqua bollente.

On appelle ainsi une dépression circulaire peu étendue, à parois abruptes, située à une faible distance du rivage et remplie d'une eau très-chaude, agitée constamment par

(1)

Gaz total..........	1102
Après Pb O^2........	174
Après KO..........	174

(2)

Gaz total..........	1118
Après Pb O^2........	351
Après KO..........	351
Gaz après KO......	455
Après pyrogallique..	372

un dégagement considérable de gaz. Trois analyses approximatives de ce gaz, exécutées sur les lieux, ont donné la composition suivante :

	Température à 82 degrés. 7 juillet.		Temp. 84 deg. 9 juillet.
Acide sulfhydrique...	82,8	83,1	89,6
Acide carbonique.	9,8	6,4	2,5
Oxygène.	0,6	0,7	7,9
Azote.	6,8	9,8	
	100,0	100,0	100,0

Bien que les moyens de séparation que l'on peut employer dans une analyse faite au contact de l'eau ne permettent pas d'évaluer avec rigueur les rapports entre les acides sulfhydrique et carbonique, les nombres précédents ne peuvent laisser aucun doute sur la coexistence, dans les émanations de l'*Acqua bollente*, de ces deux gaz dont le premier s'y trouvait en proportion dominante. Nous sommes d'ailleurs obligés de nous en rapporter à cette seule indication ; quelque incertitude sur l'étiquette du tube ne nous permettant pas de présenter avec toute sécurité l'analyse du gaz rapporté à Paris (1).

D. Dégagement d'acide carbonique.

Il nous reste, pour compléter ce qui est relatif à Vulcano, à citer les dégagements d'acide carbonique qui ont lieu à une température peu élevée, plus loin encore du centre du cratère, et au sein d'une dépression circulaire, remplie d'eau, dans le voisinage des établissements où se fabriquent l'alun et l'acide borique. N'ayant pu rapporter des échan-

(1) Nous signalerons seulement, mais avec doute, le résultat qui serait celui-ci : c'est que, comme à la Grande Solfatare de Pouzzoles (avec laquelle ce gisement présente de l'analogie), l'acide sulfhydrique se transformerait en acide sulfureux par une action *catalytique* semblable à celle qui a été signalée à Pouzzoles par MM. Melloni et Piria, au contact de l'air introduit accidentellement au moment où le gaz a été recueilli.

tillons de ce gaz, nous nous bornerons à reproduire les analyses faites sur les lieux, le 9 juillet 1856.

	Température, 25 degrés.		
Acide carbonique. .	86,0	83,0	86,0
Oxygène.	0,4	0,0	0,0
Azote.	13,6	17,0	14,0
	100,0	100,0	100,0

Ces dégagements d'acide carbonique représentent à Vulcano la *grotte du Chien d'Agnano*, comme l'*Acqua bollente* est l'équivalent de la solfatare de Pouzzoles.

§ IV. — ETNA.

Les gaz qui ont été examinés sont les suivants:

A. *Fumerolles chlorhydrosulfureuses* qui, le 17 juillet 1856, s'échappaient des bords du cratère supérieur, à une température de 99 degrés, et avec une certaine pression. Elles étaient fortement acides, précipitaient par les sels de baryte et le nitrate d'argent, et déposaient à leur orifice du chlorure de fer, qui se transformait à l'air en peroxyde. La vapeur, condensée dans une dissolution de soude caustique, a donné

Acide chlorhydrique. .	94,2
Acide sulfureux.	5,8
	100,0

Le gaz analysé à Paris contenait (1) :

Acide sulfureux.	0,4	
Oxygène.	20,5	O:Az::20,6:79,4.
Azote.	79,1	
	100,0	

Dans une des analyses faites sur les lieux, l'acide sulfu-

(1)

Gaz total.	143,6
Après KO.	143,0
Après pyrogallique. .	113,6

reux avait été tellement dominant dans les gaz, que l'eau en dissolvait les 96 centièmes.

B. *Emanations de vapeurs d'eau et d'acide carbonique*, recueillies, le 17 juillet 1856, sur la fissure initiale de l'éruption de 1838. Ces vapeurs, essentiellement aqueuses, présentaient une température de 82°,5, de 62 ou de 41 degrés, suivant qu'elles s'échappaient de l'orifice même de la coulée ou de points situés de plus en plus bas sur la fissure. Telle était la prédominance de la vapeur d'eau dans ces fumerolles, que, à l'ouverture du tube à Paris, le gaz n'occupait guère que le $\frac{1}{20}$ de la capacité. On a pu y constater seulement, au moyen de la potasse et de l'acide pyrogallique, la présence d'une petite quantité d'acide carbonique et d'une proportion notable d'oxygène. Sur les lieux, où l'on pouvait opérer sur les gaz, après le refroidissement et la condensation de la vapeur d'eau, on a obtenu les résultats suivants :

Acide carbonique .	12,1	9,3
Oxygène.	14,8	90,7
Azote.	73,1	
	100,0	100,0

C. *Fumerolles essentiellement aqueuses* qui s'échappaient du bord supérieur de l'un des cônes parasites formés lors de l'éruption de 1852. Leur température était, en juin 1855, de 83 degrés, et elles étaient alors fortement chlorhydrosulfureuses. Le 2 octobre suivant, au moment où les gaz ont été recueillis, la température s'était abaissée à 63 degrés. L'eau, condensée alors à ces fumerolles, est absolument neutre au papier de tournesol : et cependant elle donne un trouble notable par les nitrates d'argent et de baryte, ce qui semble impliquer l'entraînement mécanique d'une petite quantité de chlorures et de sulfates.

Le gaz rapporté à Paris n'a donné aucune trace d'absorption par la potasse : c'était donc uniquement de la

vapeur d'eau entraînant avec elle un courant d'air atmosphérique, et quelques particules solides.

§ V. — ÉMANATIONS D'ACIDE CARBONIQUE ET D'HYDROGÈNE CARBONÉ DE LA SICILE.

Les caractères tirés de la composition ne permettent pas d'établir de limite tranchée entre ces ordres d'émanations, et les recherches chimiques viennent remarquablement, comme on va le voir, à l'appui des conclusions déduites principalement des conditions géologiques. Bien que tous ces gisements puissent être considérés comme ne faisant qu'un ensemble qui rayonne, suivant des directions déterminées, autour de l'Etna comme centre, on peut répartir en cinq groupes celles de ces émanations qui ont été examinées dans notre travail ; ce sont :

A. Groupe de Paterno.
B. Groupe de Palici.
C. Groupe de Caltanissetta.
D. Groupe de Girgenti.
F. Groupe de Santa-Venerina.

Nous n'insisterons point d'ailleurs sur les particularités de gisement des divers points d'émanation, qui sont suffisamment indiquées dans la deuxième Lettre à M. Dumas (1).

A. *Groupe de Paterno.*

Ce groupe comprend la source acidule connue sous les noms d'*Acqua rossa* et de *Fontana di Maimonide*, les *Salinelle de Paterno*, les *Salinelle de San-Biaggio* ou de *Val-Corrente*, enfin, à la limite, l'*Acqua santa*, dans la plaine de Catane.

1°. Le gaz qui se dégage abondamment de l'*Acqua rossa* présentait les 25 et 26 juin 1856 une température constante

(1) *Comptes rendus*, tome XLIII, page 359.

de 19°,8. Nous donnons comparativement les analyses de ce gaz, faites sur les lieux et dans le laboratoire.

	ANALYSES FAITES SUR LES LIEUX.				ANALYSE faite dans le laboratoire (1).
	25 juin.		26 juin.		Gaz recueilli le 25 juin.
Acide carboniq.	97,1	97,9	97,0	97,0	93,23
Oxygène	2,9	2,1	3,0	3,0	0,97
Azote					5,80
Gaz combustibl.	N. cherch.	N. cherch	N. cherch.	N. cherch	0,00
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00

(1)

Gaz total	16764
Après KO	16721
Après pyrogallique	14657
Gaz (après KO et pyrog.)	6614
Hydrogène ajouté	2936
Oxygène ajouté	2907
Après étincelle	8025
Après KO	7988
Absorption trouvée	4432
Absorption calculée	4404

2°. Dans les *Salinelle de Paterno*, situées à 500 ou 600 mètres de l'Acqua rossa, les petits orifices ouverts dans le sol et remplis d'eau salée dégagent abondamment un gaz dont voici la composition :

	ANALYSES FAITES SUR LES LIEUX.				ANALYSE faite dans le laboratoire (1).
	26 juin.		23 juillet.		Gaz recueilli le 26 juin
Acide carboniq.	95,8	94,7	92,9	93,5	90,7
Oxygène......					1,0
Azote......... }	3,2	5,3	7,1	6,5	3,3
Hydrogène protocarboné....					5,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

(1)

Gaz total..............	38593	
Après KO...........	3286	
Après pyrogallique.....	2907	
Gaz (après KO et pyrog.)	3029	
Oxygène ajouté..........	6628	
Après étincelle........	6090	
Après KO.............	4443	
Après pyrogallique.....	1171	
	Trouvé.	Calculé d'après $C^2 H^4$.
Carbure............	1729	1729
Vapeur de carbone..	823	864
Hydrogène........	3676	3458

Dans l'analyse particulière des carbures, les quantités extrêmement petites sur lesquelles il fallait opérer expliquent l'écart entre les nombres trouvés et calculés.

3°. Le petit vallon de *San-Biaggio* ou de *Val-Corrente*, à deux milles sud-est de Paternò, présente plusieurs petits cônes très-surbaissés, terminés par une cavité d'où le gaz s'échappe d'une manière intermittente, en traversant une eau boueuse et fortement salée.

Voici la composition de ce gaz, d'après les analyses faites sur les lieux et dans le laboratoire :

	ANALYSES FAITES SUR LES LIEUX							ANALYSE faite dans le laboratoire (1).
	26 juin.		18 juillet.			23 juillet.		Gaz recueilli le 26 juin.
Acide carboniq.	58,7	59,0	62,1	60,0	61,7	61,7	60,0	67,00
Oxygène	1,4	1,0	"	"	1,2	0,8	0,4	0,51
Azote / Gaz carburé	39,9	40,0	"	"	37,1	37,5	39,6	32,49
	100,0	100,0	"	"	100,0	100,0	100,0	100,00

(1)

Gaz total	11700
Après KO	3860
Après pyrogallique	3800

Dans la dernière analyse, on s'est assuré, par les méthodes eudiométriques, que le résidu d'azote contient, en petite quantité, un gaz hydrocarburé, dont on n'a pu déterminer la composition.

C'est donc une circonstance commune aux Salinelle de Paterno et de San-Biaggio, tandis que l'Acqua rossa, vers la limite nord-ouest de ce groupe d'émanations, ne contient que de l'acide carbonique. Quant à l'azote, sa proportion croît en allant vers San-Biaggio, et il finit même par devenir prédominant à la limite sud-est du groupe, à l'*Acqua santa*, située sur la même direction dans la plaine de Catane. Voici deux analyses du gaz qui s'en dégage, faites sur les lieux par M. G. Bornemann et par l'un de nous :

	19 juill. à 7 h. du s.	24 juill. à 8 h. du m.
Acide carbonique	1,6	1,8
Oxygène	0,0	0,0
Azote	98,4	98,2
	100,0	100,0

B. *Groupe de Palici.*

Ce groupe, placé à la limite de la grande plaine de Catane et du massif basaltique de Palagonia, de Militello, etc., se compose de deux gisements d'une importance bien inégale. L'un est le célèbre *lac de Palici* ou *lago di Naftia*, qui a été décrit un grand nombre de fois, et particulièrement par l'un de nous (*Comptes rendus*, tome XLI, page 889).

L'autre est la petite source acidule de *Valancella*, située entre Palagonia et le lac de Palici. Le caractère commun à ces deux gisements est que le gaz très-chargé d'acide carbonique qui s'en dégage, est, comme l'eau d'où il sort, fortement imprégné d'une odeur bitumineuse. Autour du lac de Palici, il se dépose même une substance comparable à l'asphalte. Les analyses de ces gaz faites sur les lieux ont donné les résultats suivants :

	GAZ DE PALICI.				GAZ DE LA VALANCELLA.	
	23 juin 1856.		14 juillet.		14 juillet.	
Acide carbonique	96,5	98,3	98,0	97,9	98,6	99,2
Azote	3,5	1,7	2,0	2,1	1,4	0,8
Oxygène					0,0	0,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Dans le gaz de Palici, rapporté à Paris, nous avons trouvé cette même proportion énorme d'acide carbonique ; mais en outre, ce qui n'avait pu être fait sur les lieux, nous avons constaté dans le faible résidu laissé par la potasse une proportion appréciable d'un hydrogène carboné trop faible néanmoins pour qu'on ait pu établir avec certitude sa vraie constitution. Voici les résultats de notre analyse :

Gaz recueilli le 23 *juin* 1856 (1).

Acide carbonique. .	94,70 (2)
Oxygène.	1,10
Azote.	3,52
Hydrogène carboné.	0,68
	100,00

C. *Groupe de Caltanissetta.*

Aux deux côtés opposés de cette ville, située au centre de la Sicile, et à une petite distance, se trouvent deux points d'émanations très-riches en hydrogène carboné. Les petits cônes de *Terrapilata* rappellent tout à fait ceux que nous avons déjà mentionnés à San-Biaggio et ceux que nous allons décrire dans les Macalube de Girgenti. Le petit dégagement de *Xirbi* présente avec le groupe précédent cette analogie que, comme à Palici, il se forme à son orifice une petite quantité de bitume solide.

Les gaz de ces deux gisements étudiés sur les lieux, puis analysés complétement à Paris, ont présenté les résultats suivants :

(1)

Gaz total.	2855	3174
Après KO.	137	173
Gaz (après KO). . . .	664	
Après pyrogallique.	525	
Gaz (après KO et pyrogallique.)	527	
Hydrogène ajouté. . .	473	
Oxygène ajouté.	464	
Absorption.	888	
Ac. carboniq. formé	87	
Oxygène en excès. . .	582	
Azote.	441	

(2) Ce nombre est la moyenne des deux analyses rapportées dans la note précédente et qui ont donné 95,2 et 97,7 pour 100 d'acide carbonique et d'une analyse approximative faite sur un troisième échantillon, qui n'avait fourni que 91,1 pour 100 d'acide carbonique.

Gaz recueilli le 21 *juillet* 1856.

	Macaluba de Xirbi.			Macaluba de Terrapilata.		
	Analysé sur les lieux.		Analysé dans le laboratoire (1).	Analysé sur les lieux.		Analysé dans le laborat. (2).
Acide carbonique	0,8	1,8	0,70	0,0	0,4	0,26
Oxygène	0,8	0,9	5,17	0,4	0,9	12,30
Azote	98,4	97,3	20,40	99,6	98,7	46,46
Hydrogène protocarboné			73,73			40,98
	100,0	100,0	100,00	100,0	100,0	100,00

(1)

Gaz total	15986	
Après KO	15871	
Après pyrogallique	15043	
Gaz (après KO et pyrog.)	5530	
Oxygène ajouté	10329	
Après étincelle	7157	
Après KO	2770	
Après pyrogallique	1201	
	Trouvé.	Calculé.
Carbure	4329	4329
Vapeur de carbone	2198	2164
Hydrogène	8802	8656

(2)

Gaz total	16764	
Après KO	16721	
Après pyrogallique	14657	
Gaz (après KO et pyrog.)	8093	
Oxygène ajouté	11234	
Après étincelle	11700	
Après KO	8000	
Après pyrogallique	4300	
	Trouvé.	Calculé.
Carbure C^2H^4	3793	3793
Vapeur de carbone	1850	1896
Hydrogène	7668	7584

L'examen comparatif de ces nombres démontre qu'au moment où l'on a transvasé dans les tubes le gaz contenu sous la cloche où il avait été recueilli, il s'y est introduit

accidentellement une certaine quantité d'air, et, comme les quatre analyses faites sur les lieux s'accordent, dans ce gisement comme dans les autres du même genre, pour exclure l'oxygène, on peut évidemment, dans les résultats obtenus à Paris, et sans commettre d'erreur sensible, faire abstraction de l'oxygène trouvé et de l'azote qui lui correspond comme élément de l'air normal. Les deux analyses donnent alors les nombres suivants :

	Terrapilata.	Xirbi.
Acide carbonique.......	6,34	0,93
Hydrogène protocarboné.	93,66	97,95
Azote................	0,00	1,12
	100,00	100,00

D. *Macaluba de Girgenti.*

Le gaz qui s'échappe des petits cônes dont l'ensemble constitue le Macaluba de Girgenti, recueilli le 19 juin à l'orifice désigné sous le n° 4 (1), a présenté la composition suivante (2) :

	Gaz de l'orifice n° 4.
Acide carbonique......	1,15
Oxygène..............	1,70
Azote................	6,75
Hydrogène protocarboné.	90,40
	100,00

---

(1) Deuxième Lettre à M. Dumas, *Comptes rendus*, tome XLIII, page 360.

(2)

Gaz total............	1393
Après KO...........	1377
Après pyrogallique...	1353
Gaz (après KO et pyrogallique)........	496
Oxygène ajouté.......	1313
Après étincelle.......	868
Après KO...........	404
Après pyrogallique...	34

(*Suite à la page* 58.)

Les analyses suivantes faites sur les lieux semblent indiquer une légère variabilité dans la composition de ce gaz.

	17 juin 1856.				18 juin 1856.				
	Gaz recueilli aux orifices				Orifice N° 4.			Orifice N° 5.	
	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.					
Acide carbonique.	0,6	1,3	0,0	1,7	0,5	0,0	0,5	0,0	1,6
Oxygène........	2,5	2,2	1,0	0,0	0,5	0,4	0,0	0,8	0,0
Hydrog. carboné. / Azote..........	96,9	96,5	99,0	98,3	99,0	99,6	99,5	99,2	98,4
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Si, dans l'analyse faite au laboratoire, on considérait la petite quantité d'oxygène comme entièrement due à l'air atmosphérique et que l'on en éliminât la quantité correspondante d'azote, le gaz se réduirait à

Acide carbonique.......	1,25
Azote.................	0,35
Hydrogène protocarboné.	98,40
	100,00

E. *Source sulfureuse de Santa-Venerina.*

Ce gisement singulier est situé près d'Aci-Reale, sur le flanc oriental de l'Etna, à un niveau géologique tout à fait comparable à celui de Paterno. La source forme un petit bassin circulaire, placé au pied d'un mamelon basaltique

---

	Trouvé.	Calculé.
Carbure C^2H^4......	4615	4615
Vapeur de carbone...	2320	2307
Hydrogène.........	9590	9280

L'analyse du gaz combustible extrait d'un autre tube a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Carbure............	815	815
Vapeur de carbone....	422	407
Hydrogène..........	1690	1625

qui se rattache à ceux d'Aci-Castello et de Trezza. L'eau a une température de 22°,7. Elle présente une odeur sensible d'acide sulfhydrique et une saveur sulfureuse très-prononcée. La surface est recouverte d'une pellicule blanchâtre de soufre. Le sulfhydromètre de Dupasquier, employé sur les lieux, a dénoté dans l'eau elle-même une quantité considérable d'acide sulfhydrique libre ou combiné. Quant au gaz qui se dégage par intervalles très-inégaux, traité successivement par l'acétate de plomb acide, la potasse et l'acide pyrogallique, il a donné, le 19 juillet, à huit heures du matin, la composition suivante :

Hydrogène sulfuré	0,2
Acide carbonique	3,1
Oxygène	1,2
Hydrogène carboné (mélangé peut-être d'azote).	95,5
	100,0

Le résidu gazeux laissé par les réactifs brûle avec une flamme bleuâtre.

Dans le gaz analysé à Paris, la faible proportion d'acide sulfhydrique avait disparu, et le gaz a présenté la composition suivante (1) :

Acide carbonique	4,20
Oxygène	0,00
Azote	12,18
Hydrogène protocarboné.	83,62
	100,00

(1)

Gaz total	705	
Après KO	675	
Après pyrogallique	675	
Gaz (après KO et pyrogallique)	7130	
Oxygène ajouté	18485	
Après étincelle	13143	
Après KO	6807	
Après pyrogallique	907	
	Trouvé.	Calculé.
Carbure C^2H^4	6223	6223
Vapeur de carbone	3168	3112
Hydrogène	12498	12446

§ VI. — CONCLUSIONS.

I. *Fumerolles recueillies sur la lave du Vésuve en* 1855. — Nos nouvelles analyses établissent d'une manière plus certaine ce fait qui résultait déjà des analyses faites sur les lieux : que les fumerolles anhydres et non acides entraînent un mélange d'oxygène et d'azote dans des proportions qui sont sensiblement celles de l'air normal, tandis que les fumerolles qui contiennent des traces de vapeur d'eau, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux, indiquent un défaut d'oxygène par rapport à l'azote.

Les analyses de Humphry Davy sur les gaz de la lave de 1820 au Vésuve, et celles de M. Bunsen sur les gaz de la lave de l'Hécla en 1845, paraissent se rapporter au dernier genre de fumerolles.

II. *Fumerolles chlorhydrosulfureuses ou contenant à la fois de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux.* — D'après ce qui précède, il semblait naturel de penser que toutes les fois que de semblables fumerolles se dégageraient, non plus de la lave, mais d'un cratère volcanique ou d'une fissure, on trouverait dans les éléments de l'air qui les accompagne des altérations semblables.

C'est, en effet, ce que démontrent d'une manière frappante les nombreuses analyses, rapportées dans notre Mémoire, des gaz entraînés par les fumerolles chlorhydrosulfureuses au Vésuve, à l'Etna et à Vulcano.

III. Le gaz des fumerolles remarquables qui s'échappent du fond du cratère de Vulcano, avec ou sans flammes, et qui déposent l'acide borique, le soufre, le chlorhydrate et l'iodhydrate d'ammoniaque, le sulfoséléniure d'arsenic, des traces de composés phosphorés, etc., est formé d'acide sulfureux et d'air appauvri en oxygène, et accompagné de vapeur d'eau. L'acide carbonique est complétement étranger à ces fumerolles.

IV. *Fumerolles sulfhydrocarboniques, caractérisées par la présence des acides sulfhydrique et carbonique.* — Les

émanations de cet ordre ont été, pour la première fois, dans ce Mémoire, signalées parmi celles du cratère supérieur du Vésuve : elles ont lieu, d'ailleurs, par des orifices distincts de ceux qui émettent les gaz chlorhydrosulfureux et qui jouent un rôle tout différent dans la distribution des forces volcaniques.

Cette circonstance établit, comme on le voit, une analogie, restée jusqu'à présent inaperçue, entre certaines des fumerolles supérieures du Vésuve et les émanations sulfhydrocarboniques que M. Boussingault a depuis longtemps fait connaître dans les volcans de la Nouvelle-Grenade. Ces gaz, soit qu'ils aient été recueillis à la solfatare de Pouzzoles, au lac d'Agnano ou à Vulcano, et quelle que fût leur richesse originaire en acide sulfhydrique, n'ont jamais présenté à l'analyse faite au laboratoire de traces de cet acide. Nous nous sommes expliqué la disparition de ce dernier gaz par sa réaction sur l'oxygène de l'air humide qui l'accompagne. Aussi voit-on, dans quelques analyses, le rapport de l'oxygène à l'azote s'abaisser et devenir celui de 11 à 89, par exemple.

Ayant d'ailleurs rencontré dans plusieurs échantillons de fortes proportions d'acide sulfureux, gaz notoirement incompatible avec l'acide sulfhydrique humide, nous nous sommes demandé si cette anomalie ne pourrait pas s'expliquer en admettant qu'au moment même où le gaz a été recueilli, il s'est produit des réactions analogues à celles que M. Piria a réalisées dans ses ingénieuses expériences, relatives aux fumerolles.

Les gaz originairement hydrosulfurés ne nous ont jamais présenté d'hydrogène libre, ainsi que M. Bunsen l'a constaté pour les gaz des solfatares de l'Islande.

V. Un fait qui ressort encore de nos recherches est le suivant : même dans les gaz très-riches en acide carbonique, comme ceux de la grotte du Chien, de la grotte d'ammoniaque à Agnano et de la source acidule de Paterno en Sicile, etc. (gaz ne contenant aucun composé susceptible

d'oxydation), les rapports de l'oxygène à l'azote ne sont plus ceux de l'air normal. A Paterno, par exemple, l'oxygène est à l'azote :: 14,3 : 85,7 ; à la grotte du Chien :: 19,4 : 80,6.

VI. *Emanations d'acide carbonique et d'hydrogène carboné de la Sicile.* — Nous avons dû réunir dans un même groupe toutes les émanations gazeuses dans lesquelles domine le carbone. L'ensemble de nos résultats analytiques établit une série de termes dont les extrêmes seraient formés par l'acide carbonique ou par l'hydrogène protocarboné purs, et dont les termes intermédiaires indiqueraient des proportions graduellement croissantes ou décroissantes de l'un ou de l'autre de ces gaz (1).

C'est ce que démontre le tableau suivant, dans lequel nous avons résumé la composition de ces gaz, en négligeant les petites quantités d'oxygène, et défalquant les quantités proportionnelles d'azote qui constituent avec elles l'air normal.

	MACALUBE			SALINELLE			SOURCE acidule de Paterno
	de Xirbi.	de Girgenti.	de Terrapilata	de S. Biaggio.	de Paterno	du Lago di Naftia.	
Acide carbonique.	0,93	1,25	6,34	69,95	94,53	99,29	98,26
Azote.	1,12	0,35	0,00	30,05	0,00	0,00	1,74
Hydr. protocarb..	97,95	98,40	93,66		5,47	0,71	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Les analyses chimiques présentaient ici un intérêt particulier en raison de la nature des gaz qui ne pouvaient être étudiés d'une manière rigoureuse que dans le laboratoire. Elles sont venues confirmer les déductions suggérées plus particulièrement par l'étude des conditions de gisement.

(1) Nous n'avons pas rencontré dans ces mélanges gazeux le bicarbure d'hydrogène $C^4 H^4$, signalé dans quelques analyses faites par M. Bunsen sur les gaz rapportés par M. Abich des salses du Caucase dans le voisinage de la mer Caspienne, analyses rapportées dans le Mémoire de ce dernier savant.

Enfin, le gaz de la source de Santa-Venerina nous montre, réunis sur les flancs de l'Etna, les deux gaz hydrogénés dont l'oxydation fournira, dans les solfatares, l'acide sulfureux, le soufre en vapeur, l'eau et l'acide carbonique.

En résumé, l'ensemble de nos analyses et leur discussion nous amènent à considérer un volcan actif, tel que le Vésuve ou l'Etna, comme un centre où viennent converger (suivant un certain nombre de plans stratigraphiquement déterminés) des émanations qui représentent les produits de la combustion de divers composés gazeux.

Nous rencontrons là de gigantesques cheminées d'appel, où l'introduction de l'air atmosphérique opère cette transformation à une température très-élevée. A mesure que l'on s'éloigne de ce centre d'activité, en suivant la trace de chacun des plans éruptifs, on retrouve, à un moment donné, dans les produits d'émanation, les indices d'une combustion de moins en moins énergique : et des variations du même ordre s'observent, pour un même point d'émanations, à mesure que s'éloigne le moment initial de l'éruption qui lui a donné naissance.

En un mot, et en tenant compte à la fois du temps et de l'espace, nous répéterons que *la nature des émanations fournies par un même point varie avec le temps qui s'est écoulé depuis le début de l'éruption*, tandis qu'*à un moment donné la nature des fumerolles en divers points varie avec la distance au foyer éruptif*.



DU BORE;

Par MM. F. WÖHLER et H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Il est digne d'observation que la plupart des corps simples, ceux du moins dont l'étude est faite complétement, se présentent à nous sous des formes intéressantes, soit à l'état gazeux ou à l'état liquide, soit à l'état solide avec des formes cristallines ou un éclat métallique remarquable. Le bore

seul, placé entre le silicium et le carbone, qui cristallisent tous deux avec une grande perfection, échappait à cette règle. Des recherches sur cette matière, commencées par chacun de nous séparément à Göttingen et à Paris et terminées en commun, font cesser cette exception, et nous permettent aujourd'hui de montrer le bore comme un analogue du silicium et du carbone par toutes ses propriétés chimiques. Nous ferons voir d'abord dans ce Mémoire que, comme le silicium et le carbone, le bore existe sous trois états polymorphiques entièrement distincts : nous étudierons ses propriétés physiques avec soin dans tous les cas, et nous montrerons ensuite que ses propriétés chimiques encore peu connues donnent des résultats dignes d'une étude attentive, et que nous rapporterons avec soin dans quelques-unes de ses parties.

1. — *Bore amorphe.*

Le bore amorphe a été obtenu par MM. Gay-Lussac et Thenard, en faisant réagir le potassium sur l'acide borique. Plus tard, Berzelius appliqua à la préparation de ce corps la méthode qu'il a employée pour le silicium, en utilisant l'action réductrice des métaux alcalins sur le fluoborate de potasse. On trouvera dans son *Traité de Chimie* tous les résultats devenus classiques des études faites dans ce sens par ces grands chimistes. Nous donnerons ici seulement les observations nouvelles que nous avons faites dans le cours de ce travail.

Nous préparons le bore amorphe par un procédé très-simple et très-rapide qui nous a permis d'en employer près de 1 kilogramme dans les diverses expériences dont il sera question plus loin. On prend 10 parties d'acide borique fondu et grossièrement concassé que l'on mêle avec 6 parties de sodium en fragments; on projette le tout dans un creuset de fonte rougi au feu : on recouvre aussitôt cette masse avec 4 ou 5 parties de sel marin, et on ferme le creuset avec un couvercle en fonte. Il faut éviter avec le

plus grand soin d'introduire dans la matière une substance siliceuse quelconque, attendu que le silicium que l'on formerait inévitablement serait assez difficile à séparer ensuite du bore. L'addition du sel marin à l'acide borique et au sodium a pour effet de rendre très-fluide la scorie composée de borax et d'acide borique qui résulte de l'opération, et qui perd alors toute viscosité. La réaction est terminée quand après une légère crépitation toute la masse s'est fondue. On l'agite alors avec une tige de fer et on la coule dans de l'eau fortement acidulée par l'acide chlorhydrique et contenue dans une terrine profonde. La scorie se divise en fragments excessivement petits, dont toutes les matières, grâce au sel marin, se désagrégent rapidement dans l'eau acide, de sorte que les parties les plus denses du bore vont se déposer au fond de la terrine, le reste se maintenant en suspension. Nous répétons plusieurs fois cette opération en employant la même eau qui s'échauffe fortement lorsqu'on y a coulé denx ou trois fois de la scorie rouge. On décante alors sur un filtre, et on lave le bore avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, et enfin avec de l'eau pure. Quand le lavage se termine, on remarque que le bore passe au travers du filtre; il faut se résigner à cet inconvénient, seulement on recueille les eaux troubles dans une terrine, et en y ajoutant un peu d'acide chlorhydrique et en les laissant s'éclaircir par le repos, on y retrouve alors du bore floconneux et très-combustible. On doit sécher le bore sur des briques et à la température ordinaire. La moindre élévation de température suffirait pour en amener quelques parties à l'incandescence, par suite de la production d'un phénomène physique dont il va être question, et alors le bore prendrait feu et brûlerait avec une action très-grande aux dépens de l'oxygène de l'air et de l'eau interposée.

En effet, cette poudre verdâtre et amorphe constitue pour le bore un état particulier qui se transforme facilement en une autre variété plus stable, et cela avec dégagement de

chaleur et de lumière, sans que sa couleur et son aspect soient modifiés. C'est au moins la seule manière de rendre compte d'un fait singulier que nous avons souvent observé et qui se produit toujours quand on expérimente sur du bore léger et floconneux. En le chauffant dans de l'hydrogène pur, il prend feu par places, absolument comme de l'oxyde de chrome que l'on calcine. Seulement ici le phénomène ne s'observe jamais sur la masse entière du bore, mais sur les parties qui présentent le moins de cohésion.

Quand on chauffe le bore amorphe à l'air, il brûle avec une vive incandescence, mais jamais entièrement. La plus grande partie de la matière se trouve protégée par l'acide borique fondu, qui la recouvre au fur et à mesure de la combustion. Nous n'insisterons pas sur les propriétés chimiques du bore amorphe, parce qu'on les trouvera très-bien décrites dans le traité de Berzélius. Nous remarquerons seulement que le bore amorphe ne s'attaque que d'une manière négligeable par les lessives concentrées et chaudes de soude et de potasse, ce qui permet de le séparer du silicium qu'il peut contenir. L'acide chlorhydrique bouillant le débarrasse facilement du fer.

Nous avons vu souvent le bore amorphe produit dans des circonstances où sa couleur est très-différente de celle que nous lui trouvons lorsqu'il a été préparé à basse température, comme dans l'expérience précédente. Ainsi le bore fortement calciné avec de l'acide borique ou du borax colore ces matières vitreuses en noir ou brun foncé, ce qui rappelle la couleur de certains silex *enfumés*. D'autres fois, le bore très-fortement chauffé devient brun-chocolat, de manière à permettre qu'on le confonde avec du silicium amorphe. Cependant nous ne voudrions pas affirmer que ces colorations diverses ne tinssent pas à des matières étrangères que nous n'y avons pas recherchées, et spécialement à de l'azote, avec lequel d'ailleurs le bore se combine très-facilement. Le bore fortement calciné, comme l'avait déjà remarqué Berzelius, prend une plus grande résistance aux

divers réactifs, et en particulier il ne s'enflamme pas spontanément dans le chlore, comme le fait le bore floconneux et léger qui est susceptible de devenir incandescent dans l'hydrogène à la plus basse température. Toutes ces propriétés rapprochent le bore amorphe du charbon commun, dont les diverses variétés amorphes présentent une inflammabilité d'autant plus grande qu'elles ont été préparées à une température plus basse, et qui deviennent presque incombustibles lorsqu'elles ont été portées pendant longtemps à une température excessivement élevée.

Le bore amorphe peut encore se produire dans la réaction de l'acide borique sur l'aluminium, réaction dont il sera parlé plus loin, et qui donne surtout du bore cristallisé.

II. — *Bore graphitoïde.*

Lorsque l'on met de l'aluminium dans une nacelle placée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, et que l'on fait passer sur le métal le mélange de chlorure de bore et d'oxyde de carbone résultant de la réaction du chlore sur un mélange d'acide borique et de charbon, on voit qu'il se forme une grande quantité de chlorure d'aluminium, et il reste dans la nacelle un borure d'aluminium. Cette sorte d'alliage est un peu cassant, cristallin, et présente des faces de clivage très-nettes et très-brillantes : on aperçoit à sa surface de larges lames de couleur métallique un peu cuivrée, et manifestement hexagonales. Quand on dissout ce borure d'aluminium dans l'acide chlorhydrique ou dans la soude, ou successivement dans ces deux agents, on retrouve dans la liqueur ces lames hexagonales : c'est le bore graphitoïde.

On peut également obtenir le borure d'aluminium en fondant ensemble du fluoborate de potasse et du sodium, en ajoutant comme fondant un mélange à équivalents égaux de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. La même réaction s'opère entre l'acide borique ou le borax,

la cryolite et l'aluminium en excès, en donnant constamment de l'aluminium combiné avec le bore, d'où l'on extrait encore du bore graphitoïde avec la plus grande facilité. Quand on opère avec le fluoborate de potasse, on en prend 8 parties que l'on chauffe dans une cornue de porcelaine avec 9 parties de chlorure de potassium, 7 de chlorure de sodium, et 5 d'aluminium, que l'on porte à la température de fusion de l'argent, maintenue pendant une demi-heure environ. Quoique la quantité d'aluminium employée fût le triple de la quantité nécessaire pour la décomposition du fluoborate, nous avons trouvé dans la scorie bien fondue une masse métallique mal agrégée, analogue à la fonte grise, et qui, après traitement par les acides chlorhydrique et fluorhydrique, a laissé du bore en écailles cristallines gris-noirâtre. On voit d'après cela que le borure d'aluminium est beaucoup moins fusible que l'aluminium lui-même, ce qui ressort d'ailleurs d'un grand nombre d'essais analogues à celui-ci.

En fondant 15 parties d'acide borique anhydre, 10 de spath fluor pur, et 2 parties d'aluminium, nous n'avons pas obtenu de régule bien agrégé, mais seulement une masse métallique boursouflée, dont les cavités étaient tapissées de grandes lames cristallines de bore.

La dissolution du bore dans l'aluminium, analogue en cela à la dissolution du charbon dans la fonte, est la cause à laquelle le bore doit sa forme cristalline. C'est la raison pour laquelle l'aluminium paraît être pour le bore comme pour le silicium le seul corps capable de donner le bore graphitoïde. Dans les essais que nous avons faits par le magnésium et le fluoborate de potasse, nous n'avons produit que du bore amorphe. Un mélange d'acide borique, de cryolite et de sodium, additionné de chlorure de potassium et de sodium, donne le même résultat.

Enfin l'azoture de bore, au contact de l'aluminium fondu sous une couche de chlorure de sodium, reste inaltéré.

Le bore graphitoïde est demi-métallique, ressemblant un peu au sesquioxyde de fer cristallisé artificiellement : il a un reflet cuivré qui est sensible dans certains cas, et qui dépend manifestement de la décomposition de la lumière à sa surface ; il est complétement opaque. M. Sartorius Von Waltershausen a pu mesurer sur un cristal d'une régularité exceptionnelle quelques angles, d'après lesquels il faudrait le considérer comme dépendant d'un prisme hexagonal régulier. Chauffé au rouge au contact de l'air, il ne s'enflamme pas et semble ne subir aucune altération, tandis que le bore amorphe brûle avec facilité. Il est insoluble dans les acides et les alcalis. Cependant l'acide nitrique paraît à la longue le transformer en acide borique.

III. — *Bore cristallisé ou diamant de bore.*

On prépare cette troisième forme du bore, qui est au bore amorphe ce que le diamant est au charbon commun, en faisant réagir l'aluminium sur l'acide borique : on met dans un creuset de charbon de cornues 80 grammes d'aluminium en gros morceaux et 100 grammes d'acide borique fondu en fragments. Le creuset de charbon est introduit avec de la brasque dans un creuset de plombagine de bonne qualité, et le tout est mis dans un fourneau à vent qui puisse fondre facilement le nickel pur. On maintient la température à son maximum pendant cinq heures environ, en ayant bien soin d'enlever avec un ringard toutes les scories qui embarrassent la grille. Après le refroidissement on casse le creuset, et on y trouve deux couches distinctes : l'une vitreuse, composée d'acide borique et d'alumine ; l'autre métallique, caverneuse, gris de fer, hérissée de cristaux que l'on reconnaît facilement à leur éclat : c'est de l'aluminium imprégné de cristaux de bore dans toute sa masse. Toute la partie métallique est traitée par une lessive de soude moyennement concentrée et bouillante qui dissout l'aluminium, puis par l'acide chlorhydrique qui enlève le

fer, enfin par un mélange d'acide fluorique et d'acide nitrique pour extraire les traces de silicium que la soude aurait pu laisser mélangé avec le bore.

Cependant le bore n'est pas encore pur; il contient à l'état de mélange des plaques d'alumine que l'on peut enlever mécaniquement dans la plupart des cas, sinon il faut employer le procédé suivant, qui est applicable aux plaques d'alumine pénétrées de cristaux de bore, et dont on veut extraire ces cristaux qui sont quelquefois fort beaux. Il arrive souvent que la digestion un peu prolongée avec de l'acide fluorhydrique provoque la dissolution de l'alumine : quand il n'en est pas ainsi, on fond le bore mélangé d'alumine avec de l'acide phosphorique vitreux en maintenant au rouge le creuset de porcelaine où se fait l'opération. Il faut une température très-élevée pour que le bore adamantin décompose l'acide phosphorique, et on est averti alors par le dégagement d'un peu d'hydrogène dont la flamme est colorée par le phosphore. On extrait du creuset le mélange que l'on vient de préparer pendant qu'il est encore chaud et fondu, sans cela il faudrait casser le creuset de porcelaine auquel l'acide phosphorique adhère très-fortement. On met la matière en digestion avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique qui dissout l'acide phosphorique et un peu de phosphate d'alumine formé pendant l'opération précédente. Mais la plus grande partie du phosphate d'alumine reste sous la forme d'une poussière cristalline mélangée au bore, et que l'on ne peut attaquer que par la potasse ou la soude monohydratées que l'on chauffe au rouge très-sombre. En reprenant par l'eau, on dissout un mélange de phosphate et d'aluminate de potasse ou de soude, et une digestion prolongée du bore restant avec de l'acide chlorhydrique en achève la purification.

L'acide borique que l'on trouve dans le creuset de charbon de cornues où l'on a préparé le bore, contient en dissolution une grande quantité d'alumine que l'eau en sépare

avec la plus grande facilité sous forme gélatineuse. Ce fait de séparation spontanée de l'alumine et de l'acide borique est tout à fait conforme aux observations que M. H. Rose a faites à propos de l'action que l'eau exerce sur les borates à base insoluble.

Le bore adamantin a été chauffé à la température de fusion de l'iridium, sans porter aucune trace d'un changement d'état.

A une température élevée, il résiste très-facilement à l'action de l'oxygène : cependant il s'oxyde à la température où le diamant brûle, mais une petite couche d'acide borique qui se forme à sa surface, et que l'on aperçoit facilement, empêche l'action de se propager.

Le chlore, au contraire, agit avec une énergie remarquable sur le bore qui s'enflamme au rouge dans une atmosphère de ce gaz, et se transforme en chlorure de bore gazeux. Il est très-difficile d'avoir du chlore assez sec pour qu'il ne se développe pas un peu de fumée au moment où la combustion du bore commence, et on voit alors se déposer sur les parois du tube où l'on fait l'expérience, même quand le bore est pur, un sublimé cristallin composé d'acide borique et de chlorure de bore ou oxychlorure de bore provenant de l'eau et de l'air contenus dans le chlore. Le bore cristallisé et bien pur brûle sans résidu : pendant la combustion, on observe ce gonflement apparent des cristaux qui caractérise la combustion du diamant dans l'oxygène, d'après l'observation de M. Dumas.

Chauffé au chalumeau entre deux lames de platine, il détermine immédiatement la fusion du métal par suite de la formation d'un borure très-peu réfractaire. C'est un alliage très-cassant que l'on obtient avec la plus grande facilité en chauffant avec du bore amorphe de la mousse de platine, à peu près à la température de fusion de la fonte. On réussit très-bien à préparer des alliages semblables avec le palladium et avec l'iridium lui-même, quoique cepen-

dant celui-ci exige pour se fondre une température plus élevée. Enfin l'osmiure d'iridium au contact du bore s'en empare à haute température et fond sans perdre d'osmium, en produisant un culot gris d'acier d'une dureté extrême. Cette expérience est très-curieuse et réussit très-bien.

Les acides quels qu'ils soient, purs ou mélangés, n'ont aucune action sur le bore, soit à froid, soit à chaud; cependant l'eau régale paraît à la longue exercer une action dissolvante, quoiqu'elle soit bien faible. Le bisulfate de potasse le transforme en acide borique avec dégagement d'acide sulfureux.

La soude caustique bouillante et concentrée ne l'altère pas, mais la soude monohydratée le dissout lentement au rouge franc. Le nitre, à cette température, ne paraît pas agir sensiblement sur le bore cristallisé.

La densité du bore est 2,68, c'est-à-dire un peu supérieure à celle du silicium. On remarquera que le silicium et la silice ont la même densité; que la densité du bore est notablement supérieure à la densité de l'acide borique; enfin que la densité du diamant est considérable par rapport à la densité de l'acide carbonique liquide. En faisant ici un rapprochement que des expériences ultérieures pourront légitimer, nous ferons remarquer qu'avant le silicium se place encore l'aluminium dont la densité égale à peine les $\frac{2}{3}$ de la densité du corindon.

Tout le monde sait que le diamant est de beaucoup la plus dure des matières connues, qu'il raye le corindon ou rubis oriental, lequel sous ce rapport vient immédiatement après lui. Le bore raye le corindon avec la plus grande facilité, si bien que l'on perce avec la poussière de bore et très-rapidement les rubis les plus durs destinés à supporter les pivots des roues de montres. Le diamant, et même les diamants les plus durs peuvent être rayés par le bore, comme je l'ai vu chez M. Froment, l'habile mécanicien que j'avais consulté à ce sujet et qui, avec un cristal de

bore, a rayé un plan de diamant de la plus grande dureté. M. Voorzanger, d'Amsterdam, a aussi fait servir le bore de l'espèce la moins dure à la taille des diamants, et il a bien réussi, quoique l'opération soit plus longue et exige plus de poussière de bore que de poudre de diamant. Nous avons eu l'honneur de présenter à l'Académie un diamant à faces naturelles, d'une dureté excessive, et que la poudre de diamant n'attaque qu'avec lenteur. Ce diamant a été usé par le bore sur les arêtes de l'octaèdre qui présentait d'abord une rainure et deux bords saillants (1) : on a pu remarquer que les bords saillants ont disparu, et que dans plusieurs endroits la rainure elle-même a été complétement effacée, ce qui indique une impression très-profonde. L'habile artiste M. Guillot, graveur sur pierre, qui a bien voulu faire exécuter ces essais dans ses ateliers au moyen de meules d'acier neuves, et les suivre avec attention, nous a dit que le bore, tout en usant le diamant, agissait avec plus de lenteur que le diamant lui-même, et enfin qu'au bout d'un certain temps, l'outil qui porte la poudre de bore s'empâtait, ce qui est un indice d'une dureté moindre que celle du diamant; cependant cette observation n'est pas applicable à la plus dure des variétés de bore dont il sera question plus loin.

Le bore est transparent; il possède un éclat et une réfringence tels, que ses cristaux ne sont sous ce rapport comparables qu'au diamant. C'est à cette extrême réfringence qu'est dû l'aspect métallique des cristaux trop volumineux pour se laisser traverser par la lumière. Il est à présumer que si l'on obtenait du bore incolore et en gros cristaux, il présenterait exactement l'aspect du diamant avec tous ses effets de lumière réfléchie et réfractée.

Le bore adamantin se présente avec des couleurs très-différentes, depuis le rouge grenat, foncé au point de pro-

(1) Ce diamant est actuellement à la collection de minéralogie de l'École Normale.

duire l'opacité, même sous une faible épaisseur, jusqu'au jaune de miel presque incolore. Nous avons analysé la matière sous ses différents états, et nous avons trouvé chaque fois sa composition changeant un peu en même temps que sa couleur. Aujourd'hui nous en avons trois variétés distinctes qui nous paraissent posséder au moins deux formes cristallines que l'on ne peut confondre : nous les étudierons successivement.

I. — Le bore qui compose cette variété est en lames d'un éclat métallique au moins égal à l'éclat du diamant ; il paraît noir et opaque, transparent néanmoins dans les portions les moins épaisses du cristal. Ce bore est très-clivable, ce qui rend ses cristaux assez fragiles ; mais sa dureté est considérable. Il est composé de

Carbone. . . .	2,4
Bore.	97,6
	100,0

L'analyse du bore est une opération délicate qui nous a offert quelques difficultés. Voici le procédé auquel nous nous sommes arrêtés : Le bore pesé et introduit dans une nacelle de platine était brûlé par le chlore dans un long tube de verre de Bohême. La nacelle était placée tout près de l'extrémité du tube par lequel arrivait le chlore ; elle était chauffée par des charbons ardents jusqu'au point où le verre se ramollit. Dans cette réaction il se dégage du chlorure de bore fumant qu'on laisse échapper, et il reste dans la nacelle du charbon que l'on pèse et que l'on brûle dans l'oxygène en recueillant l'acide carbonique. Souvent le carbone reste en conservant la forme des cristaux de bore, tels qu'on les a mis dans la nacelle. Il se forme toujours dans cette opération une faible quantité d'un sublimé blanc, légèrement jaunâtre, qui s'échauffe au contact de l'eau et s'y dissout à peu près complétement, surtout au bout de quelque temps. On y trouve du chlorure de soufre, provenant de

l'action du chlore sur le caoutchouc vulcanisé, et de l'acide borique dont l'oxygène a été fourni par le courant de chlore qui en amène toujours, soit à cause de l'air des appareils, soit qu'il provienne de l'action de l'acide chlorhydrique sur le manganèse, ou de l'humidité du gaz qu'il est très-difficile de dessécher au moyen des appareils généralement employés. Sous ces influences, il se forme une substance volatile, solide et décomposable par l'eau en acides chlorhydrique et borique, et dont on obtient des quantités considérables pendant la préparation du chlorure de bore; c'est un oxychlorure de bore, dont la nature et la composition exacte n'ont pu encore être déterminées.

Il faut rechercher dans ce sublimé tous les éléments fixes qu'il peut contenir; pour cela on le dissout dans l'eau et on évapore cette solution presque à sec, en y ajoutant un peu de fluorhydrate de fluorure de sodium (et mieux de fluorhydrate d'ammoniaque) avec de l'acide sulfurique en excès; on pousse l'évaporation jusqu'au point où l'acide sulfurique entre en vapeur, et on reprend par l'eau. La dissolution laisse sur le filtre une petite quantité de matière sableuse provenant de la silice, soit du fluorure de sodium, soit même du bore qui peut contenir du silicium. Traitée par l'ammoniaque, cette solution donnerait un précipité d'alumine ou de fer s'il existait l'un ou l'autre de ces éléments dans les échantillons que l'on analyse. La première variété de bore dont nous nous occupons en ce moment-ci ne présente rien de semblable.

La forme cristalline de cette variété de bore a été examinée successivement par nous, M. Sella, et M. Sartorius Von Waltershausen : nos mesures ne nous ont rien donné jusqu'ici de bien précis, quoique nous ayons observé des faces dont l'inclinaison donne sensiblement l'angle de l'octaèdre régulier (1). Cependant nous n'avons pas dû conclure d'une

(1) Voyez *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIII, page 1089.

manière définitive en pareille circonstance, parce que la lumière polarisée semble indiquer, par le rétablissement de la clarté entre deux prismes de Nichol, que ces cristaux n'appartiennent pas au système régulier; mais, pour une substance aussi réfringente et composée d'un aussi grand nombre d'éléments cristallins, disposés régulièrement, il peut rester encore des doutes même après cette expérience, concluante en toute autre circonstance. Au surplus, cette question est étudiée en ce moment par deux cristallographes éminents, M. Sella, de Turin, et M. Sartorius Von Waltershausen, de Göttingen, à qui nous avons remis tous les échantillons nécessaires pour établir une conclusion à cet égard.

II. — Le bore se présente aussi sous forme de cristaux d'une limpidité et d'une transparence parfaites. Ils sont groupés sous forme de prismes longs et échancrés, de manière à figurer les dents d'une scie. Quelquefois on en obtient de très-petits, qui sont réellement prismatiques et à huit faces, terminées sans doute par les octaèdres dont nous allons donner la forme. Leur éclat adamantin est extrême; mais la dureté est un peu moindre que dans la première variété. Enfin l'action prolongée des acides, et surtout de l'eau régale, ne paraît pas tout à fait nulle sur leur surface. On obtient ces cristaux toutes les fois que l'on maintient l'acide borique avec un excès d'aluminium en contact dans un creuset de charbon de cornues à une haute température, et pendant longtemps. Il faut au moins cinq heures de chauffe à la chaleur de fusion du nickel; bien peu de creusets résistent à cette épreuve.

La composition de ce bore est très-variable. Voici une analyse qui donne une idée des proportions moyennes des substances qui y entrent; l'analyse porte sur un échantillon très-beau formé de cristaux choisis:

Carbone.	4,2
Aluminium. . . .	6,7
Bore	89,1
	100,0

Si l'on parvient à produire des cristaux de cette substance un peu gros et non maclés, à coup sûr elle pourra être employée en joaillerie. Cette variété a été obtenue en cristaux si nets et si réfléchissants, que ses angles ont pu être déterminés avec précision : la forme cristalline du bore est le prisme droit à base carrée dont les paramètres, calculés avec l'inclinaison des faces de l'octaèdre le plus développé du cristal, sont dans le rapport de 1 pour les axes horizontaux, à 0,578 pour l'axe vertical. Les formes que l'on y trouve appartiennent à deux octaèdres (111), (221), appuyées sur les arêtes de la base, les faces (110) du prisme et (100) d'un second prisme dont les faces sont tangentes aux arêtes du premier. Les angles de ces faces permettent de considérer le bore comme entièrement isomorphe avec l'étain. Nous devons cette remarque à M. Sella (1). Voici les angles que nous avons trouvés (angles de normales) :

	D'après nous.	Calculé.	D'ap. M. Sella.
110 sur 221	31° 29′	»	31° 33′
221 sur 111.	19° 36′	»	19° 27′
Les faces adjacentes de l'octaèdre 111.	77° 50′	77° 50′	»
Les faces alternatives.	53°	53° 2′	»
Les faces des deux prismes adjacentes 100 sur 100. .	45°	»	»
Les faces alternatives.	90°	»	»

(1) Pendant que nous faisions nos mesures, M. de Senarmont a reçu de M. Sella, l'habile professeur de Turin, une Lettre dont nous donnons ici un extrait :

« M. Govi, qui va à Florence comme professeur de Physique, avait avec lui du bore de MM. Wöhler et Deville. J'ai mesuré trois petits cristaux oscillant entre $^1/_3$ et $^1/_6$ de millimètre. Je trouve que ces cristaux appartiennent au

Ces angles appartiennent, avec les mêmes valeurs, à tous les cristaux quelle que soit leur couleur, depuis le grenat foncé jusqu'au jaune de miel presque incolore.

III. — La plus dure de toutes les variétés de bore, plus dure incontestablement que la première, s'obtient en épuisant à plusieurs reprises l'action de l'acide borique en grand excès sur l'aluminium et à une température telle, que tout l'acide borique soit volatilisé très-rapidement. C'est ainsi que pour obtenir 1 ou 2 grammes de cette matière, il faut volatiliser en vases clos dans les appareils de charbon de cornues convenablement adaptés à l'expérience, 20 ou 30 grammes d'acide borique, chauffés chaque fois pendant deux ou trois heures. Il reste alors dans le creuset une masse caverneuse, rouge-chocolat clair, tout à fait semblable à cette variété de diamant qu'on appelle le *boort*, hérissé de cristaux de bore d'un très-grand éclat. On enlève le fer et un peu d'aluminium au moyen de la soude et de l'acide chlorhydrique; malheureusement l'alumine ou plutôt le corindon dont le bore est imprégné, résiste à tous les agents de dissolution qui n'attaquent pas le bore.

On remarquera, à ce propos, que l'alumine, en présence du chlore et du charbon que contient le bore, et peut-être du bore lui-même, donne de l'oxyde de carbone et du chlorure d'aluminium, ce qui empêche qu'on néglige la présence de l'alumine dans l'analyse du bore par le chlore. Il faut mettre un soin extrême à séparer, avant toute analyse, l'alumine du bore, par un triage des cristaux au microscope

---

prisme à base carrée. Cela est fort curieux, car il n'y a que l'étain qui ne soit pas cubique ou rhomboédrique parmi les métaux dont on connaît la cristallisation. Mais ce qui est plus remarquable, c'est que le bore est complétement isomorphe avec l'étain. En effet, je trouve dans les angles de M. Miller, en changeant un peu sa notation, que les cristaux d'étain se composent, de même qu'ici, des formes (100) (100) (221) et que 110 sur 221 = 31° 26′. Seulement la face la plus développée des cristaux d'étain manque ici, et son symbole serait (332) en le rapportant à celui du bore. »

pour échapper à toute cause d'erreur. La troisième variété de bore paraît au microscope entièrement composée de petits cristaux; à l'œil nu, on en aperçoit aussi de très-nets et de très-distincts, quoique excessivement petits et échappant à la mesure; ce sont eux cependant qui paraissent se rapprocher le plus, du moins approximativement, de la forme octaédrique. La dureté de cette matière est telle, que, d'après M. Guillot, elle ne le cède nullement au diamant, et, après son emploi, on la retrouve avec le même degré de finesse qu'auparavant. Elle s'écrase également avec une difficulté extrême, présentant, sous ce rapport, les analogies les plus grandes avec cette variété de diamant que les lapidaires appellent le *boort*.

Avant de quitter les propriétés du bore, nous devons insister sur la manière dont il faut interpréter les analyses dont les résultats sont consignés plus haut. D'abord le carbone qu'on y rencontre doit être évidemment considéré comme étant à l'état de diamant. Car, d'après toutes nos analyses, plus la quantité de charbon y est forte, plus la transparence paraît augmenter; et l'on sait que quelques millièmes de carbone noir, et peut-être moins encore, suffisent pour colorer d'une teinte très-foncée les verres dans lesquels on ne peut pas supposer le charbon combiné avec la matière qu'il colore; on est de plus obligé d'admettre que le carbone a cristallisé avec le bore dont il ne possède pas la forme.

Cette hypothèse n'a rien de contraire aux faits que l'on observe dans certains cas, où l'on voit une matière, dont la proportion est dominante, imposer sa forme à des substances avec lesquelles elle a une certaine anologie de propriétés chimiques. La présence de l'alumine dans les amphiboles en est un exemple. D'ailleurs rien ne dit que le diamant, comme un grand nombre de corps dans la nature, n'est pas lui-même dimorphe et susceptible, dans des circonstances encore inconnues, de prendre la forme du bore.

Le soufre sélénié, qu'on peut obtenir artificiellement avec des dissolutions de sélénium et de soufre dans le sulfure de carbone, en est une preuve. Le soufre entraîne, lorsqu'on opère avec certaines précautions, des quantités nécessairement très-petites de sélénium, à cause de la faible solubilité de celui-ci; mais la présence du sélénium, qui pourtant n'a aucun rapport de forme avec le soufre, peut être démontrée très-facilement par l'analyse qualitative dans le soufre sélénié, dont les angles qui ont été mesurés sont identiques à ceux que M. Mitscherlich a assignés au soufre octaédrique.

D'ailleurs les conditions d'isomorphie des corps simples et de leur entraînement mutuel par la cristallisation ont besoin d'être étudiées expérimentalement sur le petit nombre de ces corps qui sont assez rapprochés dans les classifications de la science, pour que leurs combinaisons n'obéissent pas à la loi des équivalents, c'est-à-dire pour que leur contact ne donne lieu qu'à une dissolution. Dans ce cas le carbone, le bore et le silicium (1), qui sont si rapprochés, pouvaient se dissoudre mutuellement sans se combiner autrement et coexister dans le bore cristallisé sans que la forme de celui-ci soit changée. Le contraire a lieu lorsque l'argent, qui est si voisin du plomb, est dissous dans le plomb. On sait (et la méthode de séparation des deux métaux par cristallisation est fondée sur ce fait) que le plomb cristallise sans entraîner des quantités sensibles d'argent. Il se sépare comme un sel anhydre d'une dissolution aqueuse à l'état de saturation.

Ces observations s'appliquent à l'aluminium, dont la présence dans le bore en quantités très-variables (depuis 0 jusqu'à 13 pour 100) n'indique jamais une combinaison;

---

(1) Nous disons le silicium, quoiqu'il ne soit pas mentionné dans les analyses de bore qui sont citées dans ce Mémoire, parce que dans plusieurs circonstances sa présence y a été signalée.

car la formule $Al\,Br^7$ exigerait déjà près de 20 pour 100 d'aluminium. Ce fait nouveau pourra servir, nous l'espérons, dans la détermination des conditions d'isomorphie des corps simples ; mais il peut donner un certain appui à l'opinion que l'un de nous a déjà émise et d'après laquelle l'aluminium devrait être placé dans la série du carbone et du bore au même titre que l'antimoine dans la série de l'azote et du phosphore. C'est là une application de la méthode parallélique qui a déjà rendu bien des services dans les sciences naturelles.

Toutes les variétés polymorphiques du bore peuvent être transformées les unes dans les autres par un procédé fort simple. On brasque un creuset de terre avec du bore amorphe, comme on le ferait avec du charbon de bois, et on y introduit un morceau d'aluminium. A une température élevée l'aluminium se charge de bore et le laisse cristalliser par le refroidissement. Quand on dissout ensuite le métal au moyen de la soude et de l'acide chlorhydrique, on extrait d'abord du bore adamantoïde qui se rend aussitôt à la partie inférieure du vase où l'on opère, et du bore graphitoïde qui entre en suspension dans la liqueur avec la plus grande facilité. C'est un moyen de transformer le bore d'une origine quelconque en bore cristallisé, qui jusqu'à présent n'a pu être obtenu directement qu'au moyen de l'acide borique et de l'aluminium.

Action de l'azote sur le bore.

Quand on fait l'expérience précédente, en s'entourant de toutes les précautions nécessaires pour que l'oxygène de l'air ne vienne pas se combiner au bore, par exemple, en mettant le creuset brasqué au bore dans un creuset brasqué au charbon, on s'aperçoit cependant d'une altération profonde dans le bore non transformé. Il est devenu blanc et, traité par la potasse caustique, il dégage des quantités

considérables d'ammoniaque, d'où il faut conclure que le bore absorbe l'azote de l'air avec autant d'avidité que le titane à une température élevée.

Cette conclusion est confirmée par les expériences suivantes : si l'on chauffe le bore amorphe dans un courant d'ammoniaque, bientôt le bore paraît s'enflammer dans le tube de verre où l'on opère, une incandescence manifeste se produit, et l'ammoniaque est décomposée en azote qui se combine au bore pour former de l'azoture de bore blanc (Bo Az) et en hydrogène qui se dégage et que l'on peut enflammer à l'extrémité de l'appareil. L'azoture de bore ainsi produit dégage des torrents d'ammoniaque avec la potasse caustique et paraît identique à la combinaison azotée du bore déjà décrite par l'un de nous.

Enfin le bore ou un mélange d'acide borique et de charbon fortement chauffés dans des appareils en charbon de cornues, au milieu d'un courant d'azote provenant soit de l'air privé d'oxygène, soit de l'ammoniaque dissociée par le feu, se transforment en azoture de bore blanc et infusible, si dans le second cas la proportion de charbon est exactement celle qui est nécessaire à la réduction de l'acide borique. On démontre dans les produits la présence de l'ammoniaque au moyen de la potasse caustique.

Il est donc impossible, par les raisons que nous avons déjà données dans notre Mémoire sur le titane, de chauffer du bore dans des creusets brasqués ordinaires, sans le voir se changer en azoture dans l'atmosphère réductrice du fourneau. La seule manière d'échapper à cet inconvénient consiste dans l'emploi d'une brasque particulière et composée d'un mélange de rutile et de charbon qui arrête aussi bien l'oxygène que l'azote et dans laquelle on plonge le creuset contenant du bore et destiné à être chauffé. C'est dans ces conditions qu'il faut se mettre lorsqu'on veut opérer, avec l'aluminium, la transformation du bore amorphe en bore cristallisé.

Dans ces expériences, nous avons remarqué que l'aluminium en excès se recouvrait souvent de petits cristaux blancs qui pourraient bien être de l'azoture de bore cristallisé; malheureusement, la quantité de cette substance que nous avons obtenue est encore insuffisante à son étude. Il nous a paru aussi que le bore fortement chauffé se remplissait de petits cristaux de bore graphitoïde, soit qu'une véritable transformation s'effectue sous l'influence de la chaleur, soit que le bore amorphe possède de lui-même un peu de volatilité.

Pour démontrer la présence de l'azote dans les produits analogues à l'azoture de bore, nous introduisons dans un tube de verre bouché un peu de potasse et la matière à essayer, et nous chauffons. Un petit tube abducteur amène l'ammoniaque et la vapeur d'eau dans un second tube de verre bouché contenant 1 ou 2 centimètres cubes d'eau distillée. L'opération terminée, on verse l'eau supposée ammoniacale dans un verre de montre, et l'odeur caractéristique de l'ammoniaque suffit pour en indiquer la présence. On peut également saturer l'alcali par un peu d'acide chlorhydrique et le précipiter par le chlorure de platine en employant les précautions usitées.

Nous ne terminerons pas ce chapitre sans faire remarquer combien le rôle de l'azote qu'on considérait, à bon droit, comme corps passif et inerte, ne servant qu'à atténuer, par sa présence dans l'air, les effets comburants de l'oxygène, peut devenir actif dans certaines circonstances. Déjà les expériences de MM. Gay-Lussac et Thenard sur l'azoture de potassium, de M. Despretz sur l'action de l'ammoniaque sur les métaux et en particulier sur le fer, les combinaisons que l'un de nous avait réussi à former entre le titane, le bore et l'azote, enfin les expériences de M. H. Rose avaient montré l'azote intervenant par une voie détournée dans la composition des matières minérales.

Dans le présent travail et dans notre Mémoire sur le titane, nous avons essayé de faire voir l'azote agissant directement sur certains corps avec tous les phénomènes qui accompagnent ordinairement les combinaisons énergiques pour former des composés doués de la plus grande stabilité. L'azoture de silicium, que nous préparons maintenant avec la plus grande facilité et dont nous parlerons bientôt dans ces *Annales*, augmentera encore la liste de ces combinaisons, qui méritent, nous le croyons, de fixer l'attention des chimistes.

Nous avons recherché les réactions principales du bore et nous avons étudié les produits qui en résultent et dont l'étude fait un des sujets de notre Mémoire.

Nous avons toujours employé dans notre travail le bore amorphe dont nous avons déjà donné le mode de préparation. Le bore amorphe se prépare à très-peu de frais, rapidement sans difficulté, et se prête mieux que les autres variétés à l'attaque par les agents divers de la chimie qui se combinent avec lui à des températures bien plus basses, à cause de son faible état d'agrégation. Nous ne donnerons dans ce qui va suivre que des expériences et des propriétés du bore encore inconnues, en renvoyant pour le reste aux *Traités de Chimie*.

Action du chlore et de l'acide chlorhydrique sur le bore.

Le bore brûle souvent dans le chlore à la température ordinaire, mais fréquemment il faut le chauffer pour que la réaction se détermine. Voici comment nous opérons pour faire l'expérience et recueillir le chlorure de bore.

Dans un tube de verre placé sur une grille à analyse organique, on met du bore amorphe sans le tasser, puis on y fait arriver un courant d'hydrogène sec, et l'on chauffe le tube jusqu'à ce que toute humidité soit expulsée du bore et du tube qui le contient. En ouvrant les deux extrémités

du tube pendant quelques instants, nous avons chassé la plus grande partie de l'hydrogène qui a été remplacé par un courant de chlore sec. L'appareil est alors mis en communication au moyen d'un tube de caoutchouc avec un tube en Y semblable à celui dont Ebelmen se servait pour la condensation du chlorure de silicium. Les deux branches supérieures du tube plongent dans un mélange réfrigérant, et la branche inférieure communique avec un petit flacon dans lequel doit se rendre le produit.

Le chlore est absorbé par le bore, qui s'y combine avec dégagement de chaleur et de lumière, et il se produit du chlorure de bore, identique à celui que M. Despretz et M. Dumas ont préparé par différents moyens.

On a toujours cru que le chlorure de bore était gazeux à cause de sa tension extraordinaire qui met obstacle à sa liquéfaction lorsqu'il est mêlé, soit à un excès de chlore, soit à de l'oxyde de carbone, comme cela arrive lorsqu'on le prépare par les méthodes données jusqu'ici. En même temps que le chlorure de bore, il se forme toujours un peu d'oxychlorure qui se condense en avant du tube où se fait la combinaison et qui provient de ce que le chlore amène toujours un peu d'oxygène ou d'humidité, ou quelquefois de ce que le bore lui-même contient un peu d'acide borique.

Le chlorure de bore est un liquide mobile, très-réfringent, pesant 1,35 à 17 degrés (1), et bouillant à la température de 17 degrés sous la pression de 760 millimètres environ. Il est dilatable à tel point, que 1 ou 2 degrés de différence dans la température changent son volume apparent d'une manière très-notable dans un tube à densité de liquide où une variation de 10 à 12 degrés affecte à peine le niveau de l'eau près du point de repère.

(1) L'échantillon sur lequel nous avons opéré contenait un peu de chlorure de silicium.

Pour l'analyser, on en pèse une certaine quantité dans une petite ampoule ouverte à ses deux extrémités, et que l'on ferme à la lampe après y avoir condensé, au moyen d'un mélange réfrigérant, la vapeur de chlorure de bore que fournit un petit appareil distillatoire. On casse cette ampoule sous de l'eau contenue dans un flacon bien bouché où le chlorure de bore se décompose en acide borique et acide chlorhydrique. On n'ouvre le flacon que lorsque toutes les fumées ont disparu. Nous avons observé constamment que l'atmosphère de ces flacons exhalait une odeur assez forte d'acide hypochloreux. On dose ensuite le chlore au moyen du nitrate d'argent; 922^{mg},5 de chlorure de bore ont donné 3395 milligrammes de chlorure d'argent : ce qui fait

Chlore. . .	840	91	Cl^3. . .	90,7
Bore.	82,5	9	Bo . . .	9,3
	922,5	100		100,0

La densité de vapeur a été prise dans deux circonstances différentes. Dans la première expérience, où l'on avait mis dans le ballon une quantité insuffisante de chlorure de bore et où par conséquent la quantité d'air restant était considérable, nous avons obtenu une densité de 3,97. Or la densité de vapeur calculée avec la fraction

$$\frac{117,5 \times 0,0692}{2},$$

donne le nombre 4,07. Ici, comme dans l'expérience de M. Dumas, le chiffre observé est un peu trop faible, ce qui n'arrive pas ordinairement dans les déterminations de ce genre. Mais on remarquera que la quantité d'air restée dans le ballon était considérable, ce qui tenait à ce que l'on y avait introduit une quantité de chlorure de bore insuffisante. Nous arrivons ainsi aux mêmes chiffres que M. Dumas, en nous mettant exactement dans les mêmes condi-

tions, car le chlorure de bore qui a servi à ses expériences contenait l'oxyde de carbone qui l'accompagnait nécessairement, à cause de son mode de formation (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXI, page 436). La même observation n'est pas applicable aux nombres déduits de l'expérience suivante, où la quantité d'air dissoute est tout à fait négligeable, quoique cependant la densité calculée soit encore, mais dans une proportion insignifiante, plus faible que la densité observée.

Température de la balance..	12°
Hauteur barométrique.....	$763^{mm},2$
Température du baromètre.	12°
Température de la vapeur..	$159^{\circ},8$
Excès de poids...........	$513^{milligr}$
Volume du ballon	251^{cc}
Air restant..............	8^{cc}
Densité de la vapeur......	4,065

Le chlorure de bore est donc représenté par la formule



$$BoCl^3 = 4 \text{ vol.}$$

L'acide chlorhydrique est décomposé par le bore amorphe avec dégagement de chaleur et de lumière, mais il faut pour déterminer cette réaction une température plus élevée que celle qui est nécessaire pour provoquer avec l'acide chlorhydrique et le silicium la formation du protochlorure de silicium. C'est pourquoi sans doute nous avons vainement cherché à reproduire le composé correspondant du bore ; car, à la température à laquelle le chlorure de bore se forme par l'action de l'acide chorhydrique gazeux, le protochlorure de silicium serait déjà décomposé. Dans ces circonstances, c'est bien le chlorure de bore ordinaire qui se produit, comme le prouvent le point d'ébullition du liquide que l'on recueille et son analyse. En effet, en prenant un produit rectifié avec soin, et en le décomposant par le pro-

cédé que nous avons déjà indiqué, on trouve que 676 milligrammes de chlorure donnent 2477 milligrammes de chlorure d'argent, d'où l'on déduit

Chlore....	612,8	90,7	Cl^3...	90,7
Bore.....	63,2	9,3	Bo...	9,3
	676,0	100,0		100,0

Les dernières portions passées à la distillation, bouillant vers 40 degrés, avaient la composition suivante :

Chlore.....	88,7
Bore.......	11,3
	100,0

Mais en évaporant à sec la liqueur de l'analyse séparée de l'excès de nitrate d'argent et reprenant par l'eau, nous avons eu des quantités très-notables de silice, d'où l'on conclut qu'en même temps que le chlorure de bore, il s'est formé du chlorure de silicium produit sans doute sous l'influence de l'acide chlorhydrique au contact du verre et du bore. L'un de nous a fait voir déjà que l'acide chlorhydrique donnait du chlorure de silicium au contact d'un mélange de silice et de charbon. Il paraît en outre qu'ici le bore peut jouer le même rôle que le charbon pour opérer la réduction de la silice.

Nous avons essayé également de produire un hydrogène boré dans les conditions qui réussissent si bien pour le silicium. Du borure d'aluminium a été attaqué par l'acide chlorhydrique liquide, et le gaz hydrogène séché a été chauffé à son passage par un tube étroit : il s'y est déposé du silicium brun sans trace de bore, et le gaz en brûlant déposait sur la porcelaine un enduit blanc de silice entièrement insoluble dans l'eau, et ne contenant aucune trace d'acide borique. Ce silicium provenait manifestement des impuretés de l'acide borique ou de l'aluminium, et l'hydrogène

boré ne se forme pas dans les conditions où l'on obtient l'hydrogène silicé.

Bromure de bore. — Le bromure de bore se forme de la même manière que le chlorure, et dans les mêmes appareils avec du bore et de la vapeur de brome. Dejà M. Poggiale avait obtenu le bromure de bore en vapeur au moyen du brome et d'un mélange d'acide borique, mais la tension extraordinaire de ce bromure à la température ordinaire l'a empêché de le séparer de l'oxyde de carbone par la condensation.

Le bromure de bore est un liquide très-fluide, d'une densité de 2,69, et bouillant à 90°,5, à la pression ordinaire. Il est incolore quand il ne contient pas de brome qu'on lui enlève facilement en le distillant sur du mercure à plusieurs reprises ou après une longue digestion sur ce métal.

Sa composition a été fixée par une analyse faite par le procédé déjà décrit à l'occasion du chlorure de bore, et dans laquelle avec 2445 milligrammes de bromure de bore on a obtenu 5496 milligrammes de bromure d'argent. On en conclut

Brome....	2338	95,6	Br^3...	95,6
Bore......	107	4,4	Bo...	4,4
	2445	100,0		100,0

On a admis dans ces calculs les nombres Bo = 11 et Br = 80, d'après les dernières déterminations de M. Dumas.

Sa densité de vapeur a été déduite des nombres suivants :

Température de la balance .	13°
Hauteur barométrique.....	765^{mm},2
Température du baromètre .	13°
Température de la vapeur..	195°
Excès de poids...........	$1307^{milligr}$
Volume du ballon........	242^{cc}
Air restant............	1^{cc}
Densité de vapeur......	8,78

La densité de vapeur, calculée avec la fraction

$$\frac{251 \times 0,069}{2},$$

donne le nombre 8,7, ce qui conduit à la formule



$$\text{Bo Br}^3 = 4 \text{ vol.}$$

L'iode semble n'avoir aucune action sur le bore : tout au plus paraît-il se former, lorsque les deux corps sont en contact à haute température, un composé correspondant à l'oxychlorure de bore. Bien plus, nous verrons plus tard que le bore décompose le chlorure d'argent en donnant de l'argent, et par suite du chlorure de bore : rien de pareil ne se produit lorsque l'on chauffe ensemble, à la lampe d'émailleur, du bore et de l'iodure d'argent dans un tube de verre, à une température où le verre est en pleine fusion, et où l'argent lui-même serait dejà liquide.

Action de l'eau sur le bore.

Au rouge bien prononcé, le bore prend feu dans la vapeur d'eau avec production d'hydrogène et d'acide borique, dont une partie se volatilise avec l'eau et dont l'autre en fondant protége beaucoup de bore contre l'action de la vapeur. L'acide borique volatilisé cristallise à une assez grande distance du point où le tube dans lequel se fait l'expérience est chauffé, ce qui éloigne l'idée d'un transport mécanique de l'acide borique.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le bore.

Dans l'hydrogène sulfuré, l'absorption du gaz par le bore avec dégagement d'hydrogène se fait aussi avec une grande rapidité, mais sans production de lumière sensible. Le sulfure de bore formé reste en partie dans la nacelle où est le bore, et se transporte en partie dans l'hydrogène sulfuré en

venant cristalliser sur les parois froides du tube de verre. Le sulfure de bore, d'après les expériences de Berzelius et d'après les observations de M. Fremy qui l'a obtenu cristallisé avant nous, ne doit pas être volatil autrement qu'à la manière de l'acide borique, et encore à une haute température : cette volatilité à si faible température est dépendante de la présence de l'hydrogène sulfuré qui joue ici le même rôle que la vapeur d'eau sur l'acide borique.

Le sulfure de bore volatilisé et le sulfure amorphe de la nacelle décomposent l'eau avec une grande activité en formant de l'acide borique et du sulfure de bore.

Action des chlorures métalliques sur le bore.

Le bore amorphe possède des propriétés curieuses qui le rapprochent, comme réducteur, en même temps du charbon et des métaux les plus voisins des métalloïdes.

L'affinité du bore pour le chlore est telle, en effet, que les chlorures de mercure, de plomb et d'argent sont réduits à haute température avec production de chlorure de bore, qui se reconnaît facilement à ses fumées épaisses et piquantes. L'iodure rouge de mercure et l'iodure d'argent ne produisent rien de semblable.

Action des sulfures métalliques sur le bore.

La galène est également réduite par le bore : il se forme du plomb et du sulfure de bore, dont la présence est manifestée par la réaction de l'eau qui dégage du mélange des quantités considérables d'acide sulfhydrique.

En résumé, les propriétés physiques et chimiques du bore nous prouvent de la manière la plus nette que la place assignée au bore entre le carbone et le silicium, lui convient parfaitement. Ses propriétés physiques le mettent si près du charbon, qu'à l'état de bore adamantoïde il serait difficile d'établir une différence entre le bore et le diamant, si ce n'est par la forme cristalline. Ses propriétés chimiques

mieux connues le rapprochent aujourd'hui plus que jamais du silicium, avec lequel il se rencontre si souvent dans la nature.



RECHERCHES SUR LE TITANE ET SON AFFINITÉ SPÉCIALE POUR L'AZOTE;

Par MM. F. WÖHLER et H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Les idées générales qui, à défaut d'une règle précise, nous guident en chimie dans la prévision des phénomènes de l'affinité, sont mises en défaut dans un grand nombre de circonstances importantes dont quelques-unes ont été déterminées tout récemment. Notre intention, dans ce Mémoire, est de montrer un cas nouveau d'affinité spéciale et inattendue entre le gaz azote et le titane. Ce corps simple, en effet, peut s'unir directement à l'azote de l'air, comme il résulte des expériences que nous allons rapporter. C'est pourquoi rien n'est plus difficile que d'obtenir du titane parfaitement exempt d'azote, et tous les corps de couleur rouge-cuivre ou jaune-laiton, que bien des chimistes ont obtenus et décrits comme du titane régulin, ne sont, en réalité, que des azotures de titane.

Dans les circonstances ordinaires, l'oxygène est celui des deux éléments de l'air qui s'oppose le plus énergiquement à ce que la plupart des corps simples restent isolés; pour le titane, au contraire, c'est l'azote de l'air qui l'empêche de se conserver à l'état métallique aux températures élevées.

Un creuset ordinaire, entouré de charbon et chauffé fortement, est inaccessible à l'oxygène du foyer, mais l'azote y pénètre facilement et se combine au titane, s'il rencontre un mélange incandescent d'acide titanique et de charbon. L'affinité entre les deux corps est si grande, que si l'on ré-

duit du titane en plaçant, suivant le procédé de Berzelius, du fluotitanate de potasse et du sodium dans un creuset mal fermé et chauffé convenablement, on trouve dans le titane métallique de petites paillettes rougeâtres que l'on peut facilement reconnaître pour de l'azoture de titane. Cette remarque, que nous avons faite par hasard dans nos études sur ce corps simple, est le point de départ des recherches que nous allons exposer.

Nous rappellerons d'abord que le titane pur, obtenu pour la première fois par Berzelius, et décrit ensuite par l'un de nous (1), est une poudre gris foncé semblable au fer réduit par l'hydrogène. A cet état, il brûle avec incandescence quand on le chauffe au contact de l'air; l'acide chlorhydrique le dissout facilement, avec abondant dégagement d'hydrogène, et la dissolution limpide donne un précipité noir d'hydrate d'oxydule. On ne peut obtenir le titane à l'état de pureté qu'en plaçant dans un tube des nacelles contenant le sodium et le fluotitanate, et chauffant dans un courant d'hydrogène sec et bien privé d'air jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Après le refroidissement, on traite la masse par l'eau bouillante.

Dans la première expérience que nous avons faite, nous avons opéré sur un mélange de 51 grammes d'acide titanique, et 9 grammes de charbon dans les proportions nécessaires pour former avec l'azote les cristaux des hauts fourneaux $Ti\,Cy + Ti^3\,Az$. Ce mélange, placé dans une nacelle de charbon, était introduit dans un tube également en charbon, bien protégé contre l'action du feu et de l'air; l'appareil était porté à la température de la fusion du platine; un courant d'azote sec et pur obtenu avec l'azotite d'ammoniaque le traversait. Au moment où la chaleur devient suffisamment élevée, l'azote est absorbé par le mé-

(1) *Annales de Chimie et de Pharmacie,* tome LXXIII, page 48, et *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXIX, page 166.

lange incandescent, avec une vivacité telle, que la nacelle s'illumine et paraît plus blanche encore que le tube. Pour cela, il faut que le courant d'azote (obtenu avec le nitrite d'ammoniaque et purifié) marche avec une grande rapidité. L'azote disparaît tout de suite, quelle que soit sa vitesse, et le gaz oxyde de carbone, résultant de la réduction de l'acide titanique, peut brûler avec facilité à la sortie du tube de charbon, ce qui indique qu'il est sans mélange d'azote, car une petite quantité de gaz incombustible empêche l'oxyde de carbone de brûler.

Ainsi, dans cette expérience, l'azote est absorbé par notre mélange avec dégagement de chaleur et de lumière; c'est là le premier phénomène de ce genre, exemple nouveau d'une affinité spéciale de l'azote et du titane, et qui se manifeste à une température à laquelle ne résiste presque aucune matière azotée connue. Après l'opération, qui doit se terminer par le passage d'un courant d'azote, on trouve dans la nacelle une matière métallique rouge de cuivre ou jaune de laiton avec des nuances intermédiaires, parsemée de lames cristallines éclatantes et dans lesquelles il est facile de démontrer la présence de l'azote et du charbon, qui d'ailleurs a dû y rester nécessairement à cause des proportions du mélange employé. Il suffit, en effet, de traiter par la potasse hydratée et fondue la masse métallique extraite de la nacelle pour obtenir des quantités considérables d'ammoniaque, capable de saturer beaucoup d'acide chlorhydrique, d'où l'on peut l'extraire avec le chlorure de platine. Brûlée dans le chlore, cette substance donne beaucoup de chlorure de titane, et une petite quantité d'un produit cristallin, combinaison de chlorure de titane et de chlorure de cyanogène, reconnaissable surtout à l'odeur piquante que les cristaux exhalent au contact de l'eau et à l'action irritante qu'ils exercent sur les yeux.

Quand on transporte la matière métallique azotocarbonée extraite de la houille dans un creuset de charbon entouré

d'un creuset de chaux, chauffé pendant un quart d'heure à la température de fusion du rhodium (la température de fusion du platine serait insuffisante), on trouve que la matière a considérablement diminué de volume et s'est recouverte de cristaux octaédriques groupés en forme de trémies que l'on ne voit qu'à l'extérieur de la masse contractée, mais non fondue. En même temps la flamme s'illumine dans l'intérieur du four par la présence du titane qu'elle renferme et qu'elle vient déposer sur les corps froids à l'état d'acide titanique. Les cristaux ont aussi l'apparence d'une matière formée par volatilisation, de sorte que se trouve confirmée l'observation faite d'abord par Zinken, et répétée ensuite par l'un de nous, et dont il résulte que les cristaux cubiques des hauts fourneaux ont dû se former par volatilisation.

Pour mettre hors de doute la perméabilité présumée des vases en charbon pour l'azote de l'air du fourneau, nous avons placé $25^{gr},5$ d'acide titanique et $4^{gr},5$ de charbon (proportion nécessaire pour obtenir des cristaux d'azotocarbure) dans un creuset de charbon fermé et maintenu pendant trois heures dans un fourneau à vent à la température de fusion du nickel. Le produit est une masse non fondue, faiblement agglomérée, d'une couleur brune qui, à la loupe et même encore sous le microscope, présente l'état métallique du bronze. Un gramme environ, fondu avec de la potasse, dégageait assez d'ammoniaque pour que l'on en pût faire du sel ammoniac sublimé et du chlorure double de platine. C'est là, sans contredit, un singulier moyen de transformer en ammoniaque l'azote de l'air. La matière chauffée dans le chlore s'enflamme, donne du chlorure de titane liquide et des traces évidentes de cristaux de chlorocyanure de titane; il reste encore, après l'opération, un peu d'acide titanique non attaqué.

La troisième expérience que nous avons entreprise confirme ces premiers résultats. On place dans des nacelles de porcelaine du sodium et du fluotitanate de potasse, que

l'on chauffe dans un tube de verre ou de porcelaine traversé par un courant d'azote; lorsque la réaction est terminée, on laisse l'appareil se refroidir dans un faible courant de gaz. Le sel est transformé en une masse couleur de bronze qui, dans l'acide chlorhydrique bouillant, ne se dissout pas sensiblement, quoiqu'un peu d'hydrogène qui se dégage indique encore la présence d'un peu de titane pur. Le résidu est une poussière brun foncé qui, au soleil, paraît métallique, et au microscope se résout en tables et en prismes jaunes de laiton ; fondue avec la potasse, cette matière dégage de grandes quantités d'ammoniaque.

En faisant chauffer de l'aluminium dans une nacelle placée dans un tube de porcelaine, au milieu d'un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de chlorure de titane, on obtient du chlorure violet de titane et du chlorure d'aluminium, et l'aluminium est transformé en une masse brune et spongieuse qui se dissout en grande partie dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène. Le résidu est une poussière métallique jaune qui, fondue avec la potasse, dégage de l'ammoniaque. Nous avons fait deux fois cette observation dans des expériences dirigées vers un autre but. Elle est une preuve nouvelle de l'affinité extrême de l'azote pour le titane ; car on ne peut attribuer ici la formation de l'azoture de titane qu'à la petite quantité d'air restée dans l'appareil, ou amenée en même temps que l'hydrogène pendant la préparation de ce gaz. On obtient encore un peu de titane azoté jaune lorsque l'on prépare le titane au moyen du fluotitanate de potasse et de l'aluminium auquel on ajoute comme fondant un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium. On obtient ainsi une masse métallique grise, dans laquelle on distingue déjà à l'œil nu des paillettes rouges et cristallisées d'azoture de titane. Elles restent après l'action de l'acide chlorhydrique, et dégagent de l'ammoniaque avec la potasse.

Enfin nous avons fait une dernière expérience qui donne

une idée des affinités relatives de l'azote et de l'oxygène pour le titane. Car l'acide titanique, chauffé au rouge vif au milieu d'un courant d'hydrogène et d'azote, ne donne aucune trace d'azoture de titane. Dans ces circonstances, l'hydrogène ne peut produire la réduction de l'acide titanique en présence de l'azote; il faut un agent plus énergique, le charbon lui-même.

Nous terminerons en donnant ici un procédé pour préparer l'azoture de titane facilement, et sous une forme assez intéressante. On met un peu de chlorure de titane dans une petite cornue communiquant avec un tube dont la partie antérieure renferme du sel ammoniac bien sec et bien pur; l'autre partie est maintenue au rouge vif; on chauffe légèrement le chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se volatilise, et à ce moment on fait arriver les vapeurs de chlorure de titane qui se mêlent aux vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque. Une réaction, facile à prévoir d'après les détails qui précèdent, s'effectue entre l'ammoniaque et le chlorure de titane, d'où il résulte de l'acide chlorhydrique qui se dégage, et de l'azoture de titane qui recouvre entièrement les parois intérieures du tube sous forme d'un enduit rouge-cuivre métallique.



SYNTHÈSE DE L'ESPRIT-DE-BOIS;

Par M. Marcellin BERTHELOT.

D'après les expériences que j'ai déjà publiées, les alcools peuvent être préparés en fixant les éléments de l'eau sur les carbures d'hydrogène analogues au gaz oléfiant

$$C^4H^4 + 2HO = C^4H^6O^2.$$

Cette fixation s'exécute par deux procédés : tantôt on combine le carbure avec l'acide sulfurique, puis on décom-

pose par l'eau la combinaison ; tantôt on unit d'abord le carbure avec un hydracide, de façon à produire un éther



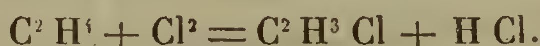
$$C^6 H^6 + H Br = C^6 H^7 Br.$$

Ces procédés permettent d'obtenir, au moyen des carbures d'hydrogène, les alcools vinique, $C^4 H^6 O^2$, propylique, $C^6 H^8 O^2$, amylique, $C^{10} H^{12} O^2$, caprylique, $C^{16} H^{18} O^2$, éthalique, $C^{32} H^{34} O^2$, etc., en un mot l'alcool ordinaire et tous les alcools dont l'équivalent est plus élevé.

Un seul, le plus simple de tous, l'alcool méthylique ou esprit-de-bois, ne saurait être préparé de la même manière. J'ai cru nécessaire de compléter la série de mes expériences en exécutant la synthèse de ce composé au moyen d'un carbure d'hydrogène formé dans des proportions différentes de celles du gaz oléfiant, je veux parler du gaz des marais.

Cette synthèse repose sur les réactions suivantes faciles à pressentir, mais dont la réalisation offre de grandes difficultés en raison de la nature gazeuse des substances sur lesquelles on opère.

En traitant le gaz des marais, $C^2 H^4$, par le chlore, on obtient, entre autres produits de substitution, l'éther méthylchlorhydrique, $C^2 H^3 Cl$,



$$C^2 H^4 + Cl^2 = C^2 H^3 Cl + H Cl.$$

Cet éther, décomposé convenablement, fixe les éléments de l'eau, en perdant ceux de l'acide chlorhydrique, et se change en esprit-de-bois



$$C^2 H^3 Cl + 2 HO - H Cl = C^2 H^4 O^2.$$

I. En faisant agir le chlore sur le gaz des marais, divers chimistes ont observé la formation d'un composé gazeux renfermant du chlore parmi ses éléments, mais ce gaz n'a jamais été l'objet d'aucune analyse, ni d'aucun examen approfondi ; plusieurs auteurs l'ont regardé comme présentant la composition de l'éther méthylchlorhydrique avec

lequel il serait non identique, mais seulement isomère.

C'est ce composé que je prends pour point de départ. Pour l'obtenir, je mélange à volumes égaux, dans des flacons de 1 litre, 40 litres de chlore et 40 litres de gaz des marais purifié par l'acide sulfurique et recueilli sur l'eau ; je place les flacons, exactement bouchés, dans un lieu où ils puissent recevoir la lumière solaire réfléchie irrégulièrement, sur un mur par exemple.

Cette précaution est, sinon nécessaire, du moins fort utile : en effet, sous l'influence de la lumière diffuse, telle qu'on l'obtient dans l'intérieur d'un laboratoire, les deux gaz ne se sont pas combinés, même au bout d'une semaine (novembre) ; au contraire la lumière solaire directe détermine presque toujours l'explosion du mélange avec flamme et dépôt de charbon. Mais sous l'influence de la lumière solaire irrégulièrement réfléchie, le mélange ne tarde pas à se décolorer entièrement par suite de la combinaison.

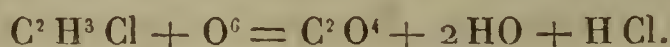
On ouvre les flacons sur le mercure, pour éviter l'action dissolvante de l'eau, et on y introduit des fragments de potasse et quelques gouttes d'eau ; le volume gazeux se trouve ainsi réduit à peu près à moitié. Le gaz qui reste renferme de l'éther méthylchlorhydrique qu'il est nécessaire d'isoler par une nouvelle série de manipulations ; car ce corps, ainsi préparé, est loin d'être pur : dans mes expériences, il n'a jamais formé plus du tiers du résidu gazeux ; le surplus consistait en gaz des marais inaltéré, et souvent en hydrogène. La conservation de cette portion de gaz des marais s'explique par une attaque irrégulière du chlore : une partie seulement s'est changée en éther méthylchlorhydrique, $C^2 H^3 Cl$, tandis qu'une autre partie, absorbant une plus forte proportion de chlore, a formé un produit liquide dont les propriétés se rapprochent de celles du perchlorure de carbone, $C^2 Cl^4$.

Il est donc nécessaire d'isoler le gaz chloré pour en éta-

blir la nature avec exactitude. Dans ce but, j'agite le mélange gazeux avec de l'acide acétique cristallisable, dans la proportion de 250 grammes du dissolvant pour 8 litres de ce mélange. Je fais passer le gaz successivement dans des flacons d'un litre renversés sur le mercure et contenant le dissolvant; j'agite, puis je rejette le résidu gazeux dans l'atmosphère à l'aide d'un siphon renversé.

L'acide acétique soumis à l'ébullition dégage la plus grande partie du gaz qu'il a dissous; on peut extraire le reste en saturant l'acide par une lessive de soude très-concentrée. On recueille le gaz sur le mercure, et on l'agite avec quelques morceaux de potasse humectée, pour enlever les vapeurs d'acide acétique.

On obtient en définitive un gaz doué d'une odeur spéciale, brûlant avec une flamme verte caractéristique et production d'acide chlorhydrique; soluble dans environ $\frac{1}{4}$ de son volume d'eau, dans $\frac{1}{35}$ de son volume d'alcool absolu, dans $\frac{1}{40}$ de son volume d'acide acétique cristallisable, liquéfiable à — 30 degrés, etc.; en un mot présentant les mêmes propriétés que l'éther méthylchlorhydrique. Il en possède également la composition; car 1 volume de gaz, brûlé dans l'eudiomètre, a fourni 1 volume d'acide carbonique, en absorbant très-sensiblement 1 volume et demi d'oxygène :



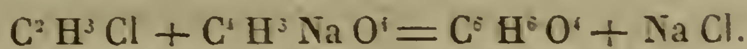
$$C^2H^3Cl + O^6 = C^2O^4 + 2HO + HCl.$$

Le mercure n'a pas été attaqué sensiblement dans cette combustion.

II. L'identité de l'éther méthylchlorhydrique et du composé chloré dérivé du gaz des marais étant ainsi reconnue par l'analyse et par l'étude des propriétés physiques, il restait à la contrôler en transformant ce composé en esprit-de-bois. J'ai opéré cette transformation séparément sur le gaz isolé par l'intermédiaire de l'acide acétique, et sur le mélange gazeux brut qui n'avait subi l'action d'aucun dissolvant.

Trois procédés permettent de changer l'éther méthylchlorhydrique en esprit-de-bois.

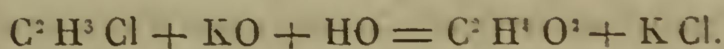
1°. Cet éther, dissous dans l'acide acétique cristallisable, et chauffé à 200 degrés avec l'acétate de soude, se change en éther méthylacétique, $C^6H^6O^4$:



$$C^2H^3Cl + C^4H^3NaO^4 = C^6H^6O^4 + NaCl.$$

Mais ce procédé n'est guère applicable à des poids quelque peu considérables de matière.

2°. L'éther méthylchlorhydrique, chauffé à 100 degrés pendant une semaine avec une solution aqueuse de potasse, régénère l'esprit-de-bois :



$$C^2H^3Cl + KO + HO = C^2H^4O^2 + KCl.$$

Pour isoler l'esprit-de-bois, on distille la dissolution de potasse et on recueille un volume de liquide égal au dixième de cette dissolution. On ajoute à ce produit son volume de carbonate de potasse en cristaux transparents : le carbonate se dissout en tout ou en partie, en s'unissant à l'eau, et l'esprit-de-bois se sépare, pourvu qu'il ne soit pas renfermé dans un volume d'eau supérieur au triple de son propre volume. Dans ce dernier cas, on distille de nouveau le produit, on en recueille seulement le tiers, puis on ajoute du carbonate de potasse cristallisé dans la partie distillée.

Par ce procédé, en opérant sur 2 litres d'éther méthylchlorhydrique, j'ai pu isoler près de 2 grammes d'esprit-de-bois. Cette proportion est très-inférieure au poids de l'esprit-de-bois régénéré réellement ; mais la perte s'explique par la volatilité de l'esprit-de-bois et par la surface énorme des vases que réclament les expériences sur les corps gazeux, tels que l'éther méthylchorhydrique.

Aussi ai-je cru préférable d'engager l'esprit-de-bois dans une combinaison fixe, susceptible d'être isolée par l'évaporation de sa dissolution et douée de propriétés caractéristiques.

3°. Pour atteindre ce but, j'ai fait agir à 100 degrés sur l'éther méthylchlorhydrique un mélange d'acide sulfurique concentré et de sulfate d'argent ou de mercure; il se forme ainsi de l'acide méthylsulfurique.

L'emploi simultané de l'acide sulfurique et du sulfate d'argent paraît nécessaire; car l'acide sulfurique concentré ne décompose l'éther méthylchlorhydrique ni à froid, ni à 100 degrés, ni même à la température à laquelle cet acide commence à attaquer le mercure; le sulfate d'argent humide n'agit pas sensiblement à 100 degrés. Au contraire, un mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'argent ou de mercure absorbe à 100 degrés le gaz méthylchlorhydrique dans l'espace de quelques heures. Le mélange d'acide et de sulfate de mercure agit même à froid; en six jours, l'absorption est totale; une agitation prolongée (500 secousses) n'active pas cette absorption.

L'efficacité d'un tel mélange paraît due au concours simultané de deux affinités puissantes, celle du chlore pour l'argent ou le mercure, et celle de l'acide sulfurique pour l'esprit-de-bois qui tend à se former.

Voici comment je réalise l'expérience : dans un ballon de 2 litres, à long col, j'introduis 20 grammes de sulfate de mercure ou d'argent, puis 18 grammes d'acide sulfurique concentré; j'étrangle le col en deux points, de façon à obtenir un renflement compris entre deux parties effilées; je fais le vide dans le ballon au moyen d'une machine pneumatique, puis je mets le ballon en communication avec des flacons de 1 litre placés sur le mercure et contenant le gaz; j'en remplis le ballon jusqu'à ce que la pression y soit un peu supérieure à la pression atmosphérique; je détache les robinets et je ferme aussitôt le ballon à la lampe en étirant l'étranglement du col. Je dispose une douzaine de ces ballons dans des chaudières pleines d'eau, et je les chauffe à 100 degrés pendant un jour. Cela fait, j'ouvre les ballons, j'en délaye le contenu dans l'eau en

évitant toute élévation notable de température, et je sature par le carbonate de baryte ; j'ajoute un peu de baryte pour précipiter complétement l'oxyde métallique. Je filtre, j'ajoute de l'acide sulfurique étendu pour saturer l'excès de baryte, puis du carbonate de baryte pour reproduire la neutralité de la liqueur, et j'évapore avec ménagements. Le liquide concentré fournit du méthylsulfate de baryte cristallisé et parfaitement défini. Avec ce sel, il est facile de préparer soit l'esprit-de-bois, soit l'éther méthylbenzoïque, soit l'éther méthyloxalique caractérisé par sa cristallisation.

J'ai réalisé cette série d'expériences sur l'éther méthylchlorhydrique préparé avec le gaz des marais, et j'ai obtenu les divers composés caractéristiques qui précèdent : méthylsulfate de baryte, éther méthyloxalique, éther méthylbenzoïque, esprit-de-bois.

Ainsi le gaz des marais, C^2H^4, peut être changé en esprit-de-bois, $C^2H^4O^2$, de même que le gaz oléfiant, C^4H^4, peut être changé en alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, le propylène, C^6H^6, en alcool propylique, $C^6H^8O^2$, etc. Mais ces derniers alcools résultent de l'hydratation des carbures d'hydrogène, tandis que l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, se produit en fixant de l'oxygène sur le gaz des marais, C^2H^4, suivant un artifice analogue à celui qui rattache l'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, et ses éthers au propylène, C^6H^6. J'ajouterai d'ailleurs que j'ai produit au moyen des corps simples qui le constituent, carbone et hydrogène, le gaz des marais lui-même. L'alcool méthylique peut donc, aussi bien que les alcools vinique, propylique, amylique, etc., être formé au moyen des carbures d'hydrogène dont j'ai réalisé la synthèse totale.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

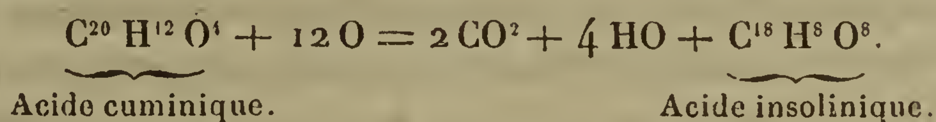
Sur l'Acide insolinique; par M. A-W. Hoffmann.

En essayant de purifier l'acide cuminique impur par l'ébullition avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, j'ai remarqué que cet acide cuminique se transforme graduellement en un acide nouveau que je propose d'appeler acide *insolinique*. Si l'on fait bouillir ensemble 1 partie d'acide cuminique, 8 parties d'acide sulfurique, 8 parties de bichromate de potasse, et 12 parties d'eau, en ayant soin de condenser et de faire refluer dans le ballon les produits volatils, l'acide cuminique disparaît peu à peu, et, après le refroidissement, on voit flotter sur le liquide vert une poudre blanche qui constitue l'acide insolinique ; le liquide lui-même tient en suspension une substance verdâtre à demi fondue, combinaison d'acide insolinique avec l'oxyde de chrome. On filtre et l'on fait digérer le dépôt avec de l'ammoniaque qui sépare de l'oxyde de chrome. La solution ammoniacale, saturée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer une poudre blanche que l'on épuise à plusieurs reprises par l'eau et par l'alcool bouillants, pour en séparer l'acide cuminique qui y adhère. Ce qui reste après ces traitements est l'acide insolinique.

Cette substance constitue une poudre blanche, sans saveur et sans odeur, et qui paraît amorphe à l'œil nu. Examinée au microscope, elle montre une apparence cristalline. L'acide insolinique est très-peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool, et parfaitement insoluble dans l'éther. Il se dissout facilement dans les alcalis fixes

et dans l'ammoniaque. A la température de l'ébullition, il chasse l'acide carbonique des carbonates. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré. Cette solution ne noircit pas par la chaleur; l'eau la précipite. En général, l'acide insolinique est très-stable. Il résiste à une ébullition prolongée avec les acides les plus énergiques. Il fond à une haute température, et se sublime en partie; son point de fusion et son point d'ébullition coïncident sensiblement. Soumis à la distillation, il se décompose en partie en dégageant de l'acide carbonique, et en formant de l'acide benzoïque et de la benzine. Il reste dans la cornue un résidu de charbon.

La composition de l'acide insolinique est représentée par la formule $C^{18}H^{8}O^{8}$, qui a été confirmée par l'analyse de plusieurs sels. On voit qu'il constitue un produit d'oxydation de l'acide cuminique. Sa formation s'explique par l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{4}}_{\text{Acide cuminique.}} + 12\,O = 2\,CO^{2} + 4\,HO + \underbrace{C^{18}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide insolinique.}}$$

Insolinate d'argent. — Précipité blanc caillebotté, obtenu par double décomposition avec le nitrate d'argent et l'insolinate d'ammoniaque; noircit à la lumière.

Insolinate de cuivre. — Précipité bleu tendre qui paraît être un sel basique.

Insolinate de baryte. — Précipité grenu qui se forme lorsque l'on mélange des solutions concentrées d'insolinate d'ammoniaque et d'un sel de baryte.

Le sel de chaux peut être obtenu comme le précédent.

Insolinate de potasse. — Il existe dans un sel neutre et un sel acide.

a. Le sel neutre $C^{18}(H^{6}K^{2})O^{8}$ se précipite sous la forme d'une poudre cristalline lorsque l'on ajoute de l'alcool à une solution concentrée d'acide insolinique dans la potasse. Sec, ce sel est doué d'un éclat satiné remarquable.

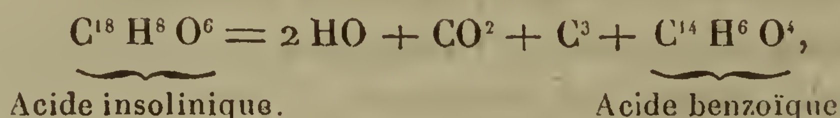
b. Lorsque l'on fait bouillir une solution du sel neutre avec un excès d'acide insolinique, la solution filtrée à chaud laisse déposer, par le refroidissement, de petites écailles cristallines qui renferment $C^{18}(H^7 K)O^8$.

On obtient probablement un *insolinate double de potasse et de soude* $C^{18}(H^6 K Na)O^8$, lorsque l'on neutralise la solution d'insolinate acide de potasse avec du carbonate de soude, et qu'on la précipite par l'alcool.

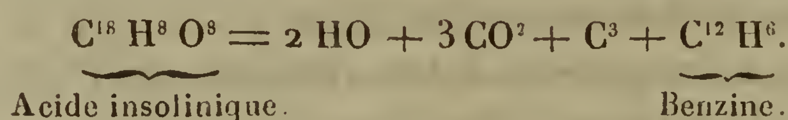
Il existe deux éthers insoliniques, un éther acide et un éther neutre. On les a obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide insolinique délayé dans l'alcool, et par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent.

Nous avons mentionné plus haut la décomposition partielle que subit l'acide insolinique lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur. Les produits de la distillation rapide renferment de l'acide benzoïque, de la benzine et de l'acide insolinique non altéré.

Lorsqu'on distille un mélange d'acide insolinique avec de la baryte caustique, il passe une grande quantité de benzine. Il ne se forme pas une trace de toluène dans ces circonstances. Ces métamorphoses sont exprimées par les formules suivantes :



$$\underbrace{C^{18}H^8O^6}_{\text{Acide insolinique.}} = 2HO + CO^2 + C^3 + \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque}},$$



$$\underbrace{C^{18}H^8O^8}_{\text{Acide insolinique.}} = 2HO + 3CO^2 + C^3 + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}.$$

On s'est assuré que ni l'acide nitrocuminique, dérivé de l'acide cuminique, ni l'acide benzoïque, son homologue, n'éprouvent d'altération par l'ébullition avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique dilué. Quant à l'acide toluique qui se trouve placé entre l'acide benzoïque et l'acide cuminique, il semblait promettre un résultat différent. Mais il a été impossible de préparer cet acide en

quantité un peu notable. M. Noad, comme chacun sait, l'a obtenu en soumettant le cymène (cymol, hydrocarbure qui accompagne l'aldéhyde cuminique dans l'huile essentielle de cumin) à l'action de l'acide nitrique dilué. Ce moyen de préparation réussit, mais il est d'une exécution très-pénible. Il faut employer de l'acide nitrique tellement dilué, qu'il agisse à peine sur l'hydrocarbure; faute d'employer cette précaution, on obtient seulement de l'acide nitrotoluique.

J'espérais obtenir un meilleur résultat en faisant réagir sur le cymène un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Mais j'ai trouvé que l'acide formé dans cette circonstance n'est pas de l'acide toluique, mais bien de l'acide insolinique. Cette réaction fournit même le moyen le plus commode de préparer ce dernier acide. Il suffit pour l'obtenir de chauffer avec précaution de l'huile de cumin ordinaire avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

Les recherches précédemment exposées ont suggéré d'autres expériences, dont je vais mentionner brièvement les résultats.

Quand on fait bouillir pendant quelque temps le cumène (cumol) avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on le convertit entièrement en acide benzoïque.

Dans les mêmes circonstances, le toluène (toluol) se transforme aussi en acide benzoïque, fait que M. Deville avait observé il y a longtemps, et dont j'ai pu confirmer la parfaite exactitude.

Il n'est pas sans intérêt de considérer les relations de l'acide insolinique avec d'autres acides. Il semble appartenir à une série d'acides à 8 équivalents d'oxygène. On sait qu'à la série des acides gras volatils correspond une série d'acides bibasiques à 8 équivalents d'oxygène $C^n H^{n-2} O^8$, dont l'acide oxalique est le terme le plus simple (Gerhardt). De même à la série des acides aromatiques $C^n H^{n-8} O^4$, dont

l'acide benzoïque est le terme le plus simple, semble correspondre une série d'acides $C^n H^{n-10} O^8$, dont l'acide insolinique ferait partie. Les termes de cette dernière série sont fort peu nombreux ; mais il faut remarquer que les acides aromatiques eux-mêmes forment un groupe très-restreint. Voici les acides qui font partie de ces deux séries :

Acide benzoïque......	$C^{14} H^6 O^4$,
Acide toluique......	$C^{16} H^8 O^4$,
Acide cumique	$C^{20} H^{12} O^4$,
Acide téréphthalique..	$C^{16} H^6 O^8$,
Acide phthalique.....	(idem)
Acide insolinique.....	$C^{18} H^8 O^8$.

On voit qu'à l'acide toluique correspondent deux acides, ce sont l'acide phthalique et l'acide téréphthalique de M. Caillot, produit de l'oxydation de l'essence de térébenthine au moyen de l'acide nitrique. Ces deux acides ont en effet pour formule $C^{16} H^6 O^8$, et sont tous deux bibasiques. Mais ils diffèrent beaucoup par leurs propriétés. C'est l'acide phthalique qui semble correspondre aux acides gras fixes à 8 équivalents d'oxygène. En effet, comme l'acide succinique, par exemple, il perd, quand on le chauffe, 2 équivalents d'eau pour constituer un acide anhydre. Quant à l'acide téréphthalique, il se rapproche par ses propriétés de l'acide insolinique. On peut en tirer cette conséquence, que ces deux acides semblent appartenir à une série distincte, dont les termes sont isomériques avec ceux de la série phthalique, et dont les correspondants n'ont pas encore été signalés pour les acides gras fixes à 8 équivalents d'oxygène.

Sur un mode de formation de l'Acide caproïque et de l'Acide butyrique; par M. A. Kraut (1).

M. Kraut ayant soumis à l'analyse l'eau d'une petite rivière du Hanovre, le Hahnbach, un affluent de la Widau, y trouve, indépendamment des matériaux inorganiques ordinaires, une quantité assez notable de substances organiques ($0^{gr},1684$ par litre). Cette eau s'étant corrompue par un long séjour à l'air, on a pu y démontrer la présence de l'acide butyrique et de l'acide cuproïque dont l'eau ne renfermait à l'état frais que des traces douteuses. Ces deux acides s'étaient donc formés par la putréfaction de l'eau aux dépens des matériaux organiques qu'elle renfermait.

Séparation de l'Oxyde de cadmium de l'Oxyde de zinc; par MM. Aubel et Ramdohr (2).

Les deux métaux étant dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique, et la solution étant aussi neutre que possible, on y ajoute de l'acide tartrique et une quantité de potasse ou de soude suffisante pour rendre la liqueur franchement alcaline. Après l'avoir étendue avec de l'eau, on fait bouillir. L'oxyde de cadmium se précipite entièrement; l'oxyde de zinc reste en dissolution. La séparation est plus complète dans ce cas, que lorsque l'on emploie l'hydrogène sulfuré.

Recherches diverses; par M. Tuttle (3).

Formation de l'acide nitreux par l'oxydation de l'ammoniaque.

Lorsqu'on laisse séjourner de l'ammoniaque sur de la tournure de cuivre à l'air, une partie du métal se dissout

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CIII (nouvelle série, t. XXVII, page 29, juillet 1857).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CIII (nouvelle série, t. XXVII, page 33, juillet 1857).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CI, page 283 (nouvelle série, tome XXV.)

comme on sait, et il se forme une liqueur bleue. Cette liqueur renferme une petite quantité d'acide nitreux formé par l'oxydation lente de l'ammoniaque.

Préparation de l'éthylamine à l'aide de l'urée.

On distille 1 partie d'urée avec 5 parties de sulfovinate de potasse et avec un excès de chaux vive, et on reçoit les vapeurs qui se dégagent dans un récipient renfermant de l'acide chlorhydrique. Le contenu de ce récipient, évaporé à siccité, est repris par l'alcool éthéré, qui laisse un résidu de sel ammoniac, et qui dissout du chlorhydrate d'éthylamine.

Sur la Transformation des aldéhydes en alcools; par M. Limpricht (1).

Le chlorobenzol, $C^{14} H^6 Cl^2$, que M. Cahours a obtenu en traitant l'essence d'amandes amères par le perchlorure de phosphore, n'est pas un produit de substitution de l'aldéhyde benzoïque; c'est le chlorure d'un alcool diatomique que je propose d'appeler *alcool benzolique* (2).

Lorsqu'en met en contact le chlorobenzol avec des sels d'argent, on obtient des éthers de l'alcool benzolique.

Le diacétate d'alcool benzolique (benzoglycol diacétique) peut être obtenu facilement lorsque l'on fait réagir 1 atome de chlorobenzol sur 2 atomes d'acétate d'argent. Quelquefois la réaction s'accomplit d'elle-même au bout de quelque temps; elle se manifeste sur-le-champ lorsqu'on chauffe légèrement. Après le refroidissement on épuise avec de l'éther, on distille, on agite le résidu oléagineux avec une solution de soude et on le dissout de nouveau dans l'éther.

La solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée au-dessus d'un verre renfermant de l'acide sulfurique,

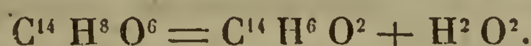
---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CI (nouvelle série, t. XXV page 291).

(2) Le nom de *benzoglycol* conviendrait mieux pour marquer la différence et pour prévenir la confusion entre l'alcool diatomique dont il s'agit et l'alcool benzoïque de M. Cannizaro. (A. W.)

laisse déposer une masse cristalline qui constitue le diacétate d'alcool benzolique (benzoglycol diacétique) $\left\{ \begin{matrix} C^{14}\,H^{6} \\ (C^{4}\,H^{3}\,O^{2})^{2} \end{matrix} \right\} O^{4}$.

L'alcool benzolique (benzoglycol) $\left\{ \begin{matrix} C^{14}\,H^{6} \\ O^{2} \end{matrix} \right\} O^{4}$ lui-même n'a pu être obtenu jusqu'ici : car il se décompose avec la plus grande facilité en essence d'amandes amères et en eau,



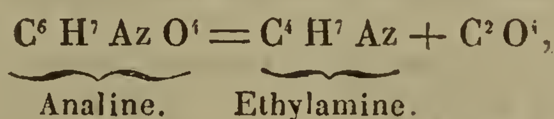
$$C^{14}\,H^{8}\,O^{6} = C^{14}\,H^{6}\,O^{2} + H^{2}\,O^{2}.$$

Sur la Leucine et sur l'Analine ; par M. Limpricht (1).

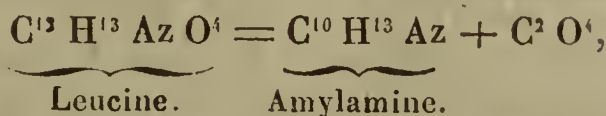
M. Schwanert a trouvé que la leucine, fusible à 170 degrés, se décompose entre 184 et 200 degrés, en donnant comme produits principaux de l'amylamine et de l'acide carbonique.

La corne elle-même (c'est-à-dire la substance qui donne la leucine) peut fournir 4 à 5 pour 100 de son poids d'amylamine pure lorsqu'on la fond avec de l'hydrate de potasse.

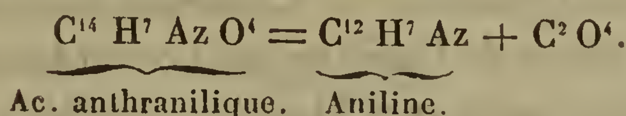
L'analine, l'homologue de la leucine, donne par la distillation sèche de l'acide carbonique et de l'éthylamine. On peut comparer ces réactions à la décomposition qu'éprouve l'acide anthranilique dans les mêmes circonstances :



$$\underbrace{C^{6}\,H^{7}\,Az\,O^{4}}_{\text{Analine.}} = \underbrace{C^{4}\,H^{7}\,Az}_{\text{Ethylamine.}} + C^{2}\,O^{4},$$



$$\underbrace{C^{12}\,H^{13}\,Az\,O^{4}}_{\text{Leucine.}} = \underbrace{C^{10}\,H^{13}\,Az}_{\text{Amylamine.}} + C^{2}\,O^{4},$$



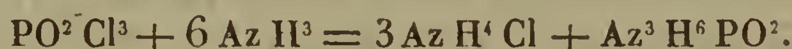
$$\underbrace{C^{14}\,H^{7}\,Az\,O^{4}}_{\text{Ac. anthranilique.}} = \underbrace{C^{12}\,H^{7}\,Az}_{\text{Aniline.}} + C^{2}\,O^{4}.$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CI (nouvelle série, t. XXV, page 295).

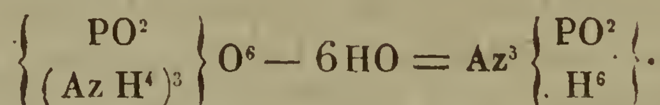
Sur les Amides de l'acide phosphorique; par M. Hugo Schiff (1)

Triphosphamide. — Lorsqu'on sature le chloroxyde de phosphore (chlorure de phosphoryle) avec du gaz ammoniac, il se forme, d'après M. Wurtz, une masse blanche. Cette substance est un mélange de sel ammoniac et de triphosphamide. On peut en extraire le sel ammoniac par des lavages à l'eau. La triphosphamide constitue une poudre blanche qui n'est décomposée ni par l'eau bouillante et qui est à peine attaquée par l'ébullition avec la potasse et avec les acides étendus. L'acide sulfurique concentré et un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique la dissolvent et la dédoublent en acide phosphorique et en ammoniaque. La chaux sodée ne la décompose qu'incomplétement. Fondue avec la potasse caustique, elle dégage de l'ammoniaque. Elle renferme $PO^2 Az^3 H^6$ et prend naissance en vertu de la réaction suivante :



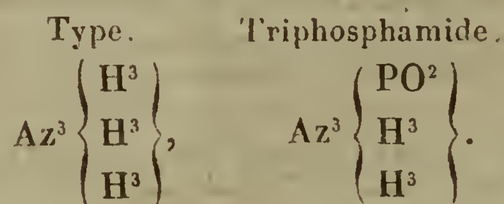
$$PO^2 Cl^3 + 6\,Az\,H^3 = 3\,Az\,H^4\,Cl + Az^3\,H^6\,PO^2.$$

Cette amide représente du phosphate triammonique moins 6 équivalents d'eau,



$$\left\{\begin{matrix} PO^2 \\ (Az\,H^4)^3 \end{matrix}\right\} O^6 - 6\,HO = Az^3 \left\{\begin{matrix} PO^2 \\ H^6 \end{matrix}\right\}.$$

Elle peut être envisagée comme dérivant du type $Az^3 H^9$.



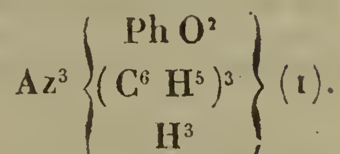
Type.	Triphosphamide.
$Az^3 \left\{\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\}$,	$Az^3 \left\{\begin{matrix} PO^2 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\}$.

Triphénylphosphamide. — Cette combinaison se forme lorsqu'on fait réagir de l'aniline sur l'oxychlorure de phosphore. C'est une substance blanche, insoluble dans l'eau,

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CI (nouvelle série, t. XXV, page 299).

plus facilement décomposable par les alcalis que la triphosphamide et renfermant



$$Az^3 \left\{ \begin{matrix} Ph\,O^2 \\ (C^6\,H^5)^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} (1).$$

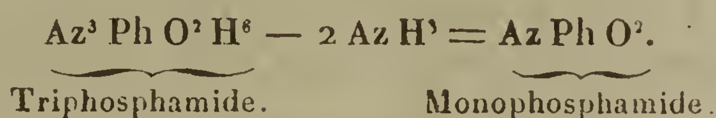
La *trinaphtylphosphamide* $Az^3 \left\{ \begin{matrix} Ph\,O^2 \\ (C^{10}\,H^7)^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\}$ se forme par l'action de la naphtylamine sur le chloroxyde de phosphore.

Sulfotriphosphamide $Az^3 \left\{ \begin{matrix} Ph\,S^2 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\}$. — Ce corps paraît se former par l'action de l'ammoniaque sur le chlorosulfure de phosphore de Sérullas, $Ph\,S^2\,Cl^3$.

Lorsqu'on chauffe doucement la triphosphamide, il se forme de la biphosphamide $Az^2 \left\{ \begin{matrix} Ph\,O^2 \\ H^3 \end{matrix} \right\}$.

C'est l'amide qui correspond au phosphate biammonique. Chauffée plus fort, et à l'abri du contact de l'air, la triphosphamide laisse dégager 2 équivalents d'ammoniaque et il se forme la monophosphamide, qui dérive du phosphate monoammonique par la perte de 6 équivalents d'eau.

L'équation suivante montre comment cette amide dérive de la triphosphamide :



$$\underbrace{Az^3\,Ph\,O^2\,H^6}_{\text{Triphosphamide.}} - 2\,Az\,H^3 = \underbrace{Az\,Ph\,O^2}_{\text{Monophosphamide.}}$$

On peut admettre que le phospham (ou phosphure d'azote de M. H. Rose), auquel M. Gerhardt a attribué la formule

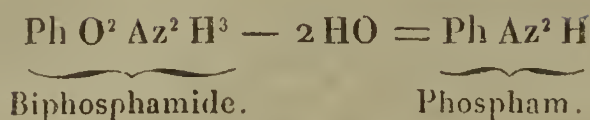


$$Ph\,Az^2\,H,$$

dérive du phosphate biammoniacal par la perte de 8 équivalents d'eau, ou, ce qui revient au même, de la biphospha-

(1) L'auteur emploie la notation de Gerhardt.

mide par la perte de 2 équivalents d'eau :



$$\underbrace{Ph\,O^2\,Az^2\,H^3}_{\text{Biphosphamide.}} - 2\,HO = \underbrace{Ph\,Az^2\,H}_{\text{Phospham.}}$$

Sur quelques produits d'oxydation de l'alcool; par M. Debus (1).

Dans mon précédent Mémoire, j'ai mentionné un corps sirupeux et appartenant à la classe des aldéhydes et qui se forme par l'action de l'acide nitrique sur l'alcool. Ce corps constitue l'aldéhyde de l'acide glyoxylique et de l'acide oxalique. Je le désigne sous le nom de *glyoxal*.

Pour l'isoler, on traite par une solution concentrée de bisulfite de soude, le liquide sirupeux qui reste après l'évaporation de la solution alcoolique d'où s'est déposé le glyoxylate de chaux (2). Au bout de quelques heures, il se forme des croûtes cristallines. On les purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau. Le corps ainsi obtenu constitue une combinaison de glyoxal et de bisulfite de soude. Ce sont de petits cristaux durs, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. La solution aqueuse précipite les sels de plomb et de baryum.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus décomposent lentement cette combinaison en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide nitrique l'oxyde rapidement en transformant le glyoxal en acide oxalique. Elle renferme



$$C^2\,H^2\,O^2\;2(Na\,HO\,SO^2) + Aq\;\;(3).$$

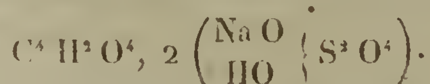
Il existe une combinaison de bisulfite d'ammoniaque et

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CII, page 20 (nouvelle série, tome XXVI).

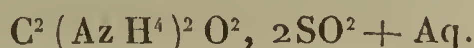
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIX, page 217.

(3) Notation de Gerhardt. Dans la notation ordinaire,



$$C^4\,H^2\,O^4,\;2\left(\begin{matrix}Na\,O\\HO\end{matrix}\Big\{\,S^2\,O^4\right).$$

de glyoxal. Elle se produit directement et avec un grand dégagement de chaleur par le mélange des deux substances. Elle cristallise en prismes brillants et renferme



$$C^2(AzH^4)^2O^2,\ 2SO^2 + Aq.$$

Lorsqu'on mélange des solutions concentrées de bisulfite de soude-glyoxal et de chlorure de baryum et qu'on abandonne le mélange pendant quelques jours à lui-même, il se forme peu à peu des cristaux durs, combinaison de bisulfite de baryte et de glyoxal. Ils renferment



$$2C^2H^2O^2,\ 4(BaHOSO^2) + 5H^2O.$$

Glyoxal. — Lorsqu'on dissout cette dernière combinaison dans l'eau, qu'on en précipite la baryte par l'acide sulfurique et qu'on évapore la solution à siccité à 100 degrés, l'acide sulfureux se dégage et il reste une masse solide amorphe, transparente, jaunâtre, qui constitue le glyoxal



$$C^2H^2O^2.$$

Cette substance est déliquescente et se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse se trouble par l'acétate neutre de plomb ; par l'addition d'ammoniaque, il se forme un abondant précipité blanc. L'hydrogène sulfuré réagit sur le glyoxal ; avec le nitrate d'argent ammoniacal, il se forme un miroir métallique. Lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac dans une solution éthérée de glyoxal, on obtient un précipité blanc de glyoxal-ammoniaque.

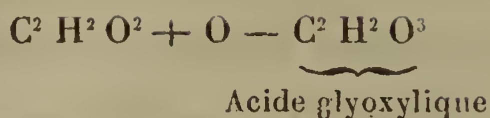
Les alcalis caustiques transforment immédiatement le glyoxal en glycolates,



$$C^2H^2O^2 + CaHO = \underbrace{C^2H^3CaO^3}_{\text{Glycolate de chaux.}}$$

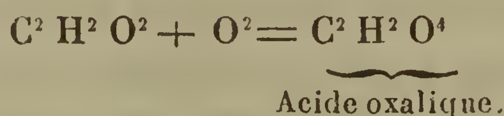
Une solution aqueuse de glyoxal, évaporée au bain-marie avec une petite quantité d'acide nitrique, laisse un résidu

d'acide glyoxylique,



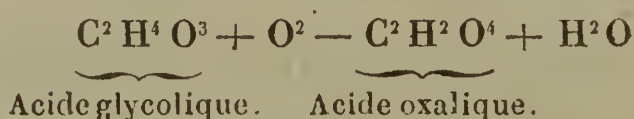
$$C^2 H^2 O^2 + O = \underbrace{C^2 H^2 O^3}_{\text{Acide glyoxylique}}$$

Un excès d'acide nitrique transforme le glyoxal en acide oxalique,



$$C^2 H^2 O^2 + O^2 = \underbrace{C^2 H^2 O^4}_{\text{Acide oxalique.}}$$

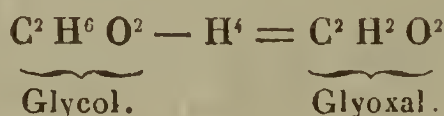
L'acide glycolique lui-même se transforme en acide oxalique sous l'influence de l'acide nitrique concentré :



$$\underbrace{C^2 H^4 O^3}_{\text{Acide glycolique.}} + O^2 = \underbrace{C^2 H^2 O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + H^2 O$$

La formule que j'adopte aujourd'hui pour l'acide glyoxalique ($C^2 H^2 O^3$) n'est pas celle qui est indiquée dans mon dernier Mémoire ($C^2 H^4 O^4$). Je crois devoir retrancher de cette dernière formule les éléments d'un atome d'eau pour la mettre en harmonie avec celle du glyoxal lui-même. Le glyoxal est en effet une aldéhyde diatomique qui donne, par l'oxydation, deux acides bibasiques, l'acide glyoxylique et l'acide oxalique.

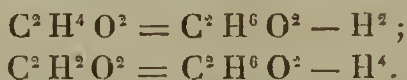
C'est sans doute l'aldéhyde du glycol récemment découvert par M. Wurtz (1) :



$$\underbrace{C^2 H^6 O^2}_{\text{Glycol.}} - H^4 = \underbrace{C^2 H^2 O^2}_{\text{Glyoxal.}}$$

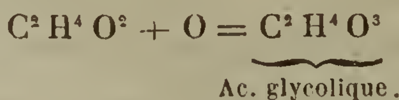
---

(1) Au glycol $C^2 H^6 O^2$ (notation de Gerhardt) doivent correspondre deux aldéhides, savoir, les composés :



$$C^2 H^4 O^2 = C^2 H^6 O^2 - H^2;$$
$$C^2 H^2 O^2 = C^2 H^6 O^2 - H^4.$$

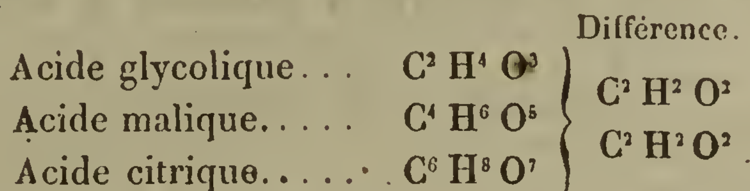
La première de ces aldéhydes, encore inconnue, donnerait par l'oxydation directe l'acide glycolique



$$C^2 H^4 O^2 + O = \underbrace{C^2 H^4 O^3}_{\text{Ac. glycolique.}}$$

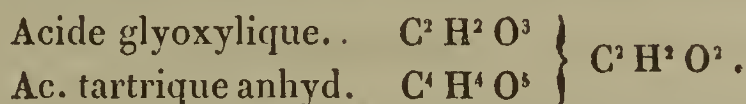
La seconde, le glyoxal, donne en s'oxydant les acides glyoxylique et oxa-

En terminant, je ferai remarquer qu'il existe entre les acides glycolique, malique et citrique une différence de composition précisément représentée par les éléments du glyoxal :



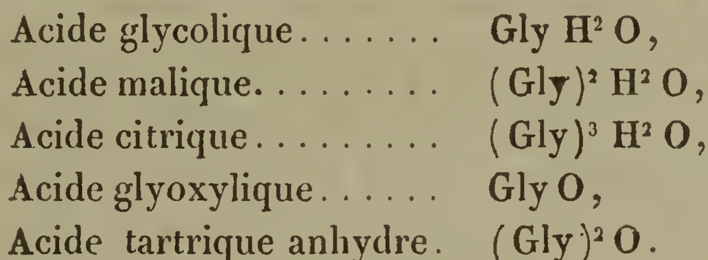
		Différence.
Acide glycolique...	$C^2 H^4 O^3$	$C^2 H^2 O^2$
Acide malique.....	$C^4 H^6 O^5$	$C^2 H^2 O^2$.
Acide citrique.....	$C^6 H^8 O^7$	

La même relation existe entre l'acide glyoxylique et l'acide tartrique anhydre :



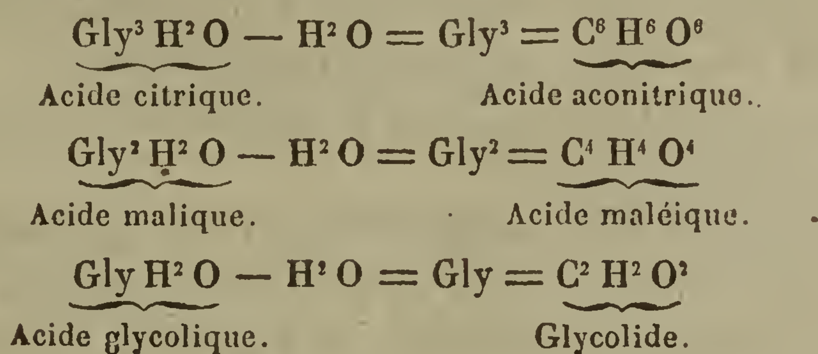
Acide glyoxylique..	$C^2 H^2 O^3$	$C^2 H^2 O^2$.
Ac. tartrique anhyd.	$C^4 H^4 O^5$	

Si l'on représente $C^2 H^2 O^2$ par Gly, les formules précédentes peuvent être écrites ainsi :



Acide glycolique.......	Gly $H^2 O$,
Acide malique.........	$(Gly)^2 H^2 O$,
Acide citrique.........	$(Gly)^3 H^2 O$,
Acide glyoxylique......	Gly O,
Acide tartrique anhydre.	$(Gly)^2 O$.

Cette manière de représenter la constitution de ces corps trouve un appui dans les dédoublements qu'ils subissent par l'action de la chaleur :



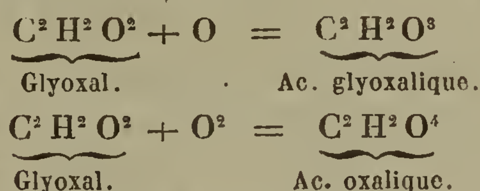
$$\underbrace{Gly^3 H^2 O}_{\text{Acide citrique.}} - H^2 O = Gly^3 = \underbrace{C^6 H^6 O^6}_{\text{Acide aconitrique.}}$$

$$\underbrace{Gly^2 H^2 O}_{\text{Acide malique.}} - H^2 O = Gly^2 = \underbrace{C^4 H^4 O^4}_{\text{Acide maléique.}}$$

$$\underbrace{Gly H^2 O}_{\text{Acide glycolique.}} - H^2 O = Gly = \underbrace{C^2 H^2 O^2}_{\text{Glycolide.}}$$

---

lique, ainsi que M. Debus l'a démontré :



$$\underbrace{C^2 H^2 O^2}_{\text{Glyoxal.}} + O = \underbrace{C^2 H^2 O^3}_{\text{Ac. glyoxalique.}}$$

$$\underbrace{C^2 H^2 O^2}_{\text{Glyoxal.}} + O^2 = \underbrace{C^2 H^2 O^4}_{\text{Ac. oxalique.}}$$

J'espère obtenir ces aldéhydes par l'oxydation lente du glycol. (A.W.)

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Extraits par M. VERDET.

Le Télestéréoscope; par M. Helmholtz (1).

TRADUCTION.

L'image qui se peint sur la rétine de chaque œil humain représente une projection perspective des objets qui se trouvent dans le champ de la vision. Comme le point de vue de cette projection n'est pas exactement le même pour les deux yeux du même individu, les deux images oculaires ne sont pas identiques, et le stéréoscope nous apprend que ce défaut d'identité nous sert à former un jugement sur la différence d'éloignement des diverses parties du champ visuel. La différence des deux images est d'autant plus grande, que l'objet que l'on considère est plus rapproché des yeux. Les objets très-éloignés donnent des images absolument identiques, et nous manquons dans ce cas d'un élément essentiel pour estimer la distance des objets et pour en apprécier le relief.

On peut aisément reconnaître qu'il en est ainsi, en regardant des objets éloignés de forme irrégulière, par exemple une chaîne de montagnes à l'horizon. Cette chaîne nous apparaît toujours comme une paroi circulaire et verticale; nous ne savons quelque chose de son inclinaison, de ses découpures, des diverses rangées de montagnes qui la composent, qu'autant que les ombres portées, la perspective aérienne ou une connaissance préalable des lieux vient à

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CII, page 167, octobre 1857.

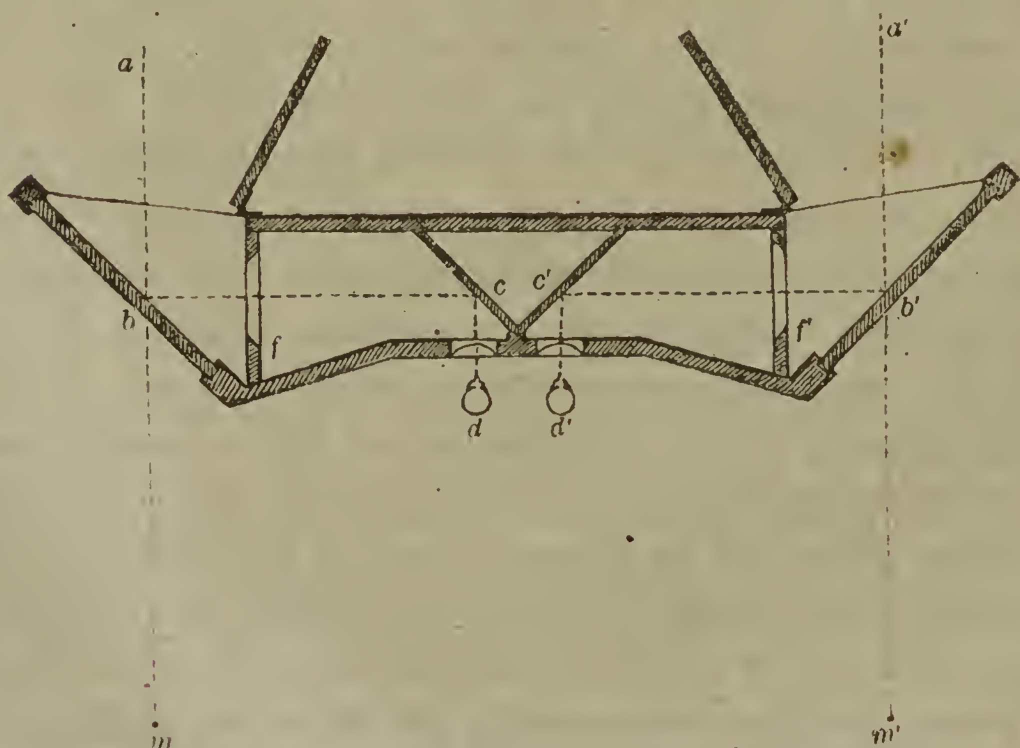
notre aide. Dans le cas des objets de forme régulière, tels que les édifices d'architecture, une seule perspective nous suffit, et notre imagination complète assez bien ce que cette perspective a de défectueux.

Dans les images stéréoscopiques de paysages, que la photographie a tant multipliées depuis quelque temps, on supplée à ce défaut en prenant l'image du paysage de deux points de vue aussi éloignés qu'on le juge à propos, de manière à obtenir deux projections perspectives suffisamment différentes. Le spectateur croit voir dans le stéréoscope un relief en petit du paysage, dont les dimensions sont aux dimensions réelles des objets comme l'intervalle des deux yeux est à l'intervalle des deux points de vue choisis par le photographe.

On comprend par là comment il arrive que ces images stéréoscopiques donnent une idée beaucoup plus nette de la configuration d'un paysage que la vue du paysage lui-même. Des villes qui, dans une vue à vol d'oiseau, ne présentent à l'observateur qu'un amas confus de toits, se résolvent dans le stéréoscope en îlots distincts, nettement séparés les uns des autres par des rues; on distingue la hauteur relative des maisons, la largeur des voies publiques, etc. Le stéréoscope donne souvent une idée plus claire des dimensions gigantesques des Alpes que ne le fait un voyage, où l'observateur, peu habitué aux aspects des pays de montagnes, se figure la plupart des sommets plus voisins et par conséquent moins élevés qu'en réalité. Ce n'est que par la fatigue de l'ascension, par la succession de points de vue différents des mêmes montagnes qu'on arrive à une appréciation moins inexacte des dimensions. Les avantages que le stéréoscope peut offrir sous ce rapport ont été encore peu exploités, parce que les photographes ont en général le tort de redouter une grande distance entre les deux points de vue. Il est évident qu'on obtiendra des images exactes et en relief des points les plus inaccessibles des Alpes en choisissant

deux points de vue séparés l'un de l'autre par un intervalle de quelques centaines de mètres. En examinant de bons reliefs de ces régions, j'ai toujours trouvé que les voyages ne m'avaient donné que des idées très-insuffisantes du mode de groupement des montagnes. Je m'étais toujours figuré les hauteurs diverses trop rapprochées les unes des autres et les surfaces planes trop resserrées. Cette illusion explique pourquoi les reliefs à dimensions verticales exagérées nous satisfont mieux que les reliefs où l'on a conservé les vraies dimensions des objets. Les premiers sont plus conformes à la fausse représentation que nous nous faisons dans un voyage rapide à travers une contrée montagneuse.

Une partie des avantages des photographies stéréoscopiques peut se retrouver dans la contemplation directe des paysages en se servant d'un instrument fort simple, que j'ai nommé *télestéréoscope*. L'objet de cet instrument est de faire arriver aux deux yeux du spectateur deux images du paysage correspondant à deux points de vue séparés par un intervalle beaucoup plus grand que l'intervalle des deux yeux. La figure ci-jointe représente une coupe horizontale de l'instrument réduit à peu près au dixième de ses dimensions linéaires.



Les pièces essentielles de l'instrument sont quatre miroirs verticaux, b, b' et c, c' fixés dans une même boîte de bois et inclinés de 45 degrés sur la plus grande dimension de la boîte. Les miroirs extérieurs b et b' doivent être un peu grands, les miroirs intérieurs c et c' peuvent être assez petits; tous doivent être des miroirs de choix. Les rayons provenant des objets éloignés se réfléchissent sur les deux systèmes de miroirs suivant les directions $abcd$, $a'b'c'd'$ et parviennent en d et d' aux yeux de l'observateur. En f et f' sont deux diaphragmes qui ne laissent arriver à l'œil d'autre lumière que celle qui a été réfléchie deux fois. On peut, si la vue de l'observateur ne convient pas aux grandes distances, placer deux verres appropriés dans les deux ouvertures au devant des yeux.

Dans les instruments destinés au public, il est convenable de donner aux quatre miroirs des situations invariables; pour un observateur exercé il vaut mieux que les miroirs soient mobiles autour d'axes verticaux, surtout si l'on veut observer avec l'instrument des objets peu éloignés.

Chacun des yeux de l'observateur voit dans le petit miroir l'image du grand miroir et dans le grand miroir l'image du paysage, tel qu'il apparaît vu des points m et m', qu'on peut regarder comme les images des yeux de l'observateur données par les deux systèmes de miroirs b et c, b' et c'. La distance de ces deux points est évidemment égale à bb' et par conséquent l'effet produit est le même que si l'intervalle entre les yeux de l'observateur devenait lui-même égal à bb'.

Le paysage se montre à l'observateur dans le télestéréoscope comme un relief de dimensions réduites. Toutes les parties du paysage qui ne sont pas très-éloignées prennent la même apparence de relief que les photographies stéréoscopiques, tout en conservant la richesse de leurs couleurs naturelles. Il en résulte des apparences d'une netteté et d'une élégance surprenantes.

Les objets éloignés demeurent toujours sans relief appa-

rent, mais ils se détachent mieux sur le fond général du paysage qu'à la vue simple; une montagne, à la distance d'une demi-lieue, se détache très-bien sur le ciel. L'aspect des groupes d'arbres est aussi surprenant dans le télestéréoscope que dans les photographies stéréoscopiques, tant les cimes diverses et les divers rameaux d'une même cime se détachent nettement les uns des autres. Des nuages bas montrent aussi dans l'instrument un relief beaucoup plus sensible qu'à l'œil nu.

Plus est grande la distance des deux miroirs b et b', plus grande aussi est la portée de l'instrument. La grandeur des miroirs sert à accroître la grandeur du champ visuel. Dans les conditions habituelles il ne convient pas de prendre la distance des miroirs plus grande que la largeur d'une fenêtre, afin qu'on puisse employer l'instrument à l'intérieur d'une chambre. Mais on obtient déjà des effets très-sensibles avec des instruments beaucoup plus petits.

Les physiciens un peu exercés à l'arrangement des expériences d'optique peuvent obtenir une vue télestéréoscopique d'un paysage sans se servir d'autre chose que d'un grand et d'un petit miroir. On place par exemple le grand miroir à droite et on regarde dans ce grand miroir avec l'œil gauche; avec l'œil droit on regarde dans le petit miroir que l'on tient à la main et on donne aux deux miroirs des positions, telles que les deux images viennent à se superposer.

Toutefois il est difficile d'examiner successivement par ce moyen simple les diverses parties d'une vue panoramique et les objets peu éloignés se montrent à l'œil gauche avec un moindre diamètre apparent qu'à l'œil droit.

Si l'on veut observer avec le télestéréoscope des objets peu éloignés, on fait tourner les miroirs autour de leurs axes verticaux, de manière que l'angle de leurs surfaces et de la grande dimension de la boîte soit un peu plus grand que 45 degrés. Les objets se montrent alors sous des dimensions très-réduites, mais avec l'apparence d'un relief ex-

traordinaire. Si l'on ne fait tourner que les grands miroirs et qu'on laisse aux petits miroirs leur inclinaison primitive de 45 degrés, le relief paraît exagéré. Pour que les dimensions transversales et les dimensions antéro-postérieures des objets conservent leur véritable rapport, les petits miroirs doivent demeurer parallèles aux grands. L'effet produit par les figures humaines est tout à fait surprenant. On ne croit pas voir seulement des images de dimensions réduites, comme lorsqu'on se sert de verres concaves, mais de véritables corps réduits à de plus petites dimensions.

On peut grossir les images du télestéréoscope en regardant dans l'instrument avec une lorgnette-jumelle de spectacle; il est plus avantageux pour l'étendue du champ visuel de démonter la lorgnette et de placer les objectifs entre les deux miroirs, les oculaires au devant des yeux. Plus on fait usage d'un fort grossissement, plus parfaits doivent être les miroirs plans; mais il est inutile que leurs dimensions transversales excèdent celles des objectifs.

Les images ainsi obtenues, en combinant à la fois les avantages d'une lunette et ceux d'un stéréoscope, sont incomparablement plus vives que les images télescopiques ordinaires. Dans celles-ci toute apparence de relief disparaît et les objets semblent réellement projetés sur un tableau plan. Les lorgnettes de spectacle, formées de la combinaison de deux lunettes de Galilée, permettent d'apprécier jusqu'à un certain point le relief des objets peu éloignés et produisent une impression beaucoup plus vive qu'une lunette unique. Mais ces instruments, tels qu'on les construit d'ordinaire, donnent un relief faux en réduisant les dimensions d'avant en arrière par rapport aux dimensions transversales. Le défaut est très-sensible pour la figure humaine, qui est cependant l'objet principal que les lorgnettes de spectacle doivent faire voir. Vue de face, elle apparaît aplatie; vue de profil, elle semble comprimée en lame de couteau. Dans les deux cas l'expression de la physionomie est notablement altérée.

Si l'on retourne une lorgnette de spectacle et qu'on regarde par les objectifs, les dimensions saillantes des objets sont au contraire très-exagérées. Ainsi, tandis qu'une lunette simple montre tous les objets sous l'apparence de tableau, le système de deux lunettes montre les objets comme des bas-reliefs, et le même système retourné montre les bas-reliefs comme des figures en ronde bosse.

On comprend d'ailleurs aisément cette influence d'un système de deux lunettes à axes parallèles, séparées par un intervalle égal à l'intervalle des deux yeux. Une lunette dont le grossissement est égal à n donne effectivement aux objets la même apparence que si, leurs dimensions transversales n'étant pas altérées, les distances de tous les points de l'objet à l'œil étaient réduites dans le rapport de 1 à $\frac{1}{n}$; l'observateur croit donc voir les objets avec leur grandeur naturelle, mais rapprochés et aplatis.

Tandis que chacune des deux lunettes montre l'objet à une distance n fois plus petite que sa distance vraie, les deux images oculaires demeurent moins différentes l'une de l'autre qu'il ne conviendrait à cette distance réduite.

Ce défaut n'est pas corrigé en combinant un télestéréoscope à miroirs parallèles avec une lorgnette-jumelle, mais on peut le faire disparaître en détruisant le parallélisme des grands et des petits miroirs d'une manière qui tende à exagérer le relief des objets; on compense de la sorte l'aplatissement apparent produit par les lunettes.

Note sur le Malaptérure électrique; par M. du Bois-Reymond (1).

On sait depuis longtemps que dans la torpille la face dorsale de l'organe électrique peut être comparée au pôle positif et la face ventrale au pôle négatif d'une pile. Dans le gymnote, M. Faraday a reconnu que le pôle positif est

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, août 1857.

à l'extrémité céphalique de l'organe et le pôle négatif à l'extrémité caudale. Mais on n'a pas encore de données positives sur la direction du courant du malaptérure électrique. M. Bilharz, dans l'ouvrage spécial qu'il vient de publier sur l'anatomie de l'organe électrique du malaptérure (Leipzig, 1857), a cru pouvoir conclure des considérations anatomiques que le pôle positif se trouvait du côté de la tête et le pôle négatif du côté de la queue. Dans un passage de ses dernières leçons d'électrophysiologie (Turin, 1856), M. Matteucci assigne aux pôles une position contraire, mais il ne rapporte les détails d'aucune expérience à l'appui de son assertion.

M. du Bois-Reymond a profité de la présence à Berlin d'un malaptérure vivant, pour s'éclairer lui-même sur cette question par des expériences directes. Le poisson étant placé dans une cuve étroite pleine d'eau, on a appliqué aux deux extrémités de l'organe deux plaques de platine, recourbées de manière à embrasser le corps de l'animal. Les deux plaques étant mises en rapport avec un galvanomètre de 550 tours et plongées dans l'eau ordinaire ne donnaient aucun signe de polarité sensible à ce galvanomètre. Dans le circuit était interposée une grenouille galvanoscopique. A l'instant où les plaques ont été mises en contact avec le corps de l'animal, la contraction des muscles de la grenouille a accusé la production d'un courant, et la déviation de l'aiguille du galvanomètre a montré le pôle positif du côté de la queue et le pôle négatif du côté de la tête. Ainsi l'expérience a contredit l'hypothèse de M. Bilharz et confirmé l'assertion de M. Matteucci.

Les expériences de M. du Bois-Reymond ont eu pour témoins MM. Goodsir, Jean Müller, G. Wagener et Paul du Bois-Reymond.

Sur les propriétés thermo-électriques du fer, de la fonte et de l'acier, et sur les effets thermiques de la traction (1).

M. Joule a communiqué récemment à la Société royale de Londres des recherches qui ont porté sur les deux sujets très-différents qui sont indiqués dans le titre de cet article, mais qui ont été exécutées avec un même galvanomètre d'une sensibilité remarquable. Un seul couple, bismuth et antimoine, étant placé dans le circuit de cet instrument, une différence de température de $\frac{1}{8000}$ de degré centigrade était accusée avec certitude. Pour éviter l'influence perturbatrice des courants d'air, qui rend si souvent incertaines les indications des galvanomètres délicats, M. Joule a disposé la cloche de verre qui le recouvrait de manière que l'on y pût faire le vide à l'aide de la machine pneumatique.

Pour se servir d'un pareil instrument dans des expériences thermo-électriques ordinaires, il faut en diminuer la sensibilité par l'introduction d'une grande longueur de fil dans son circuit. A l'aide de cette précaution, M. Joule a pu reconnaître que l'acier est négatif par rapport au fer. L'énergie thermo-électrique du couple fer et acier devient même presque égale à celle du couple fer et cuivre, lorsque l'acier est fortement trempé. La fonte est négative par rapport au cuivre, de façon que le couple fonte et fer forgé est plus puissant que le couple fer et cuivre. Peut-être cette propriété recevra-t-elle quelque application dans les arts, en fournissant un moyen simple et expéditif d'apprécier le degré de carburation du fer.

La sensibilité du galvanomètre n'a eu que des avantages dans les expériences sur les effets thermiques de la traction. En opérant sur les métaux on a eu, comme on devait s'y attendre, un abaissement de température au moment où on a fait agir la traction et une élévation de tempéra-

---

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome XIV, page 226, septembre 1857.

ture au moment où la traction a cessé. Un fil de fer de 8^{mm},17 de diamètre s'est refroidi d'un huitième de degré centigrade lorsque l'on y a suspendu un poids de 289 kilogrammes. La fonte, l'acier trempé, le cuivre et le plomb ont donné des effets aussi faciles à reconnaître. Dans tous les cas les élévations de température ont été très-voisines de celles que l'on aurait pu déduire de la formule de M. Thomson

$$H = \frac{Pet}{E},$$

où H représente la quantité de chaleur perdue par un fil de longueur égale à l'unité tendu par un poids P, *e* le coefficient de dilatation, *t* la température comptée à partir de — 273 degrés, et E l'équivalent mécanique de la chaleur. La gutta-percha se comporte comme les métaux : mais le caoutchouc vulcanisé jouit de la propriété remarquable de s'*échauffer* au moment où on l'allonge, et de se refroidir quand on le laisse raccourcir. M. Thomson, en apprenant de la bouche de M. Joule ce curieux résultat, soupçonna que le caoutchouc, dans l'état d'allongement forcé où le place la traction, devait se contracter par l'élévation de température. Cette conjecture a été entièrement confirmée par l'expérience. Une bande de caoutchouc, tendue par un poids qui en doublait la longueur, s'est raccourcie d'un dixième, lorsque l'on en a élevé la température de 50 degrés centigrades. Le raccourcissement produit par la température augmente à mesure que le poids tenseur est plus considérable, et de manière que la formule de M. Thomson soit toujours satisfaite, quand on y remplace le coefficient de dilatation par le raccourcissement dû à une élévation de température de 1 degré.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire impérial de Paris. — OCTOBRE 1857.

Jours du mois.	9 heures du mat. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Midi. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	3 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	6 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	9 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Minuit. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Thermom. Maxima.	Thermom. Minima.	État du ciel à midi.	Vents à midi.
1	758,1	15,6	78	758,1	19,8	66	758,2	20,2	63	758,9	18.0	71	759,9	14,7	87	760,5	13,6	90	20,5	9,8	Couvert au N. et au S.	S.S.E. faibl
2	763,5	14,1	87	763,7	18,5	63	763,3	18,9	59	763,0	16,9	77	763,1	13,3	89	762,3	11,7	91	19,3	11,7	Couvert; qq. éclaircies.	O.N.O. fai.
3	761.9	12,8	82	760,9	16,1	74	759,5	15,7	76	758,4	13,5	78	757,6	11,8	92	756,6	10,3	93	16,3	10,1	Couvert..................	S E ass. fo.
4	753,8	11,1	90	751,4	18,9	70	749,3	21,1	57	748,9	18,7	73	748,8	17,1	87	748,0	14,9	90	21,6	8,2	Presque couvert.......	S.S.O. faib.
5	748,7	12,6	90	749,8	13,5	76	750,9	14,6	60	752,4	11,9	74	753,2	9,0	86	753,7	8,4	84	»	10,8	Couv.; gouttes de pluie	N.N.O. faib
6	754,5	12,4	68	754,1	15,0	62	753,7	16,7	56	753,9	12,7	72	753,9	11,2	89	752,9	10,6	90	16,9	6,9	Nuageux; cumulus.....	Ꝍ.S O. fort
7	747,1	13.1	62	744,7	15,2	56	742,7	13,3	78	742,7	13,0	83	743,0	12,6	89	742,1	12,1	80	17,1	9.8	Couvert................	E.S E.as. fo
8	740,8	13,1	65	740,4	14,5	56	738,7	13,8	63	738,8	12,0	89	740,0	12,9	89	740,6	13,0	82	15,1	10,4	Couvert.........	S. tr.-fort.
9	743,4	12,6	69	743,5	14,0	59	744,0	13,3	62	745,8	11,5	68	747,1	10,4	73	748,5	10,0	92	14,9	11,8	Couvert.......	O fort.
10	752,7	11,4	80	753,1	15,1	59	754,1	13,4	65	755,2	10,5	86	755,7	10,2	89	755,9	11,2	90	15,7	9,5	Beau; cumulus à l'hor..	O.N.O.as. fo
11	756,6	12,0	81	756,6	13,2	78	757,2	13,7	81	758,2	12,9	85	759,2	12,7	86	760,4	12,5	89	13,7	10,1	Couvert........	S.S.O. t.-fa
12	762.4	12,1	81	762,5	15,8	66	762,1	16,4	62	762,2	14,3	81	763,3	12,5	86	762,8	10,6	91	16,9	10,4	Nuageux; cumulus....	N. E faible
13	762,6	11,4	74	761,9	15,2	60	760,6	16,6	54	760,9	14,9	62	760,8	12,5	79	760,0	11,4	78	16,7	7,9	Beau; vapeurs.........	E. faible.
14	759,4	11,4	75	758,1	13,3	69	758,2	14,2	73	758,7	13,2	81	758,5	12,6	82	758,5	12,6	85	14,2	7,7	Couvert....	N.E faible.
15	759,0	11,9	81	758,6	16,1	67	757,7	16,9	67	758,0	15,2	75	758,1	13,0	88	757,2	10,5	92	17,0	10,2	Beau................. .	E.S E. faib
16	758,0	9,1	89	757,5	15,7	69	756,6	18,8	57	756,8	15,9	57	757,1	11,9	82	757,1	8,8	89	18,8	7,1	Beau..................	E. faible.
17	757,3	9,5	87	757,1	12,6	82	757,1	15,0	85	756,0	11,9	88	755,9	9,6	94	754,9	8,9	94	15,6	8,0	Couvert; brouillard. ..	E.S E. faib
18	750,2	9,2	95	748,0	10,8	91	746,8	11,3	89	744,9	12,8	89	744,9	13,0	92	745,2	12,5	95	13,1	7,9	Couvert...	S.E. faible.
19	747,4	12,3	88	748,4	15,7	61	747,8	15,2	57	748,5	14,2	72	749,8	13,3	81	749,9	13,0	86	16,6	10,5	Cirrus tr.-nombreux...	S.S E. faib.
20	750,9	12,8	90	751,8	14,0	81	751,8	16,0	69	753,2	12,3	87	753,8	10,0	92	752,5	13,7	93	16,5	11,9	Couvert; pluie.........	Calme.
21	752,1	8,2	92	751,3	11,9	80	749,6	13,1	75	749 8	11,5	86	749,0	11,2	90	747,8	11,0	93	13,1	7,4	Couvert; léger brouill	O faible.
22	[1]746,4	11,8	79	747,0	13,1	70	747,9	12,0	71	748,9	9,5	80	751,1	7,1	90	752,1	5,4	91	14,1	7,8	Couvert....	S. O. faible
23	755,6	6,8	90	755,7	8,3	89	755,6	10,9	81	756,2	10,9	87	756,7	11,4	86	757,5	12,0	85	12;1	4,1	Couvert; pluie.........	N.E.faible.
24	758,8	11,4	83	758,7	14,4	74	758,1	15,3	72	757,8	13,9	81	758,1	11,9	86	756,1	11,9	86	»	7,1	Beau; vapeurs.........	E. ass. fort
25	753,9	11,8	79	754,6	14,6	70	754,9	13,5	78	755,8	12,7	88	755,3	11,5	91	755,3	11,2	94	14,6	10,0	Couvert.......	E.S.E.as fo
26	753,0	11,4	92	752,4	13,1	81	751,8	13,6	80	752,3	11,5	90	752,8	9,6	92	752,9	8,2	94	»	10,5	Couvert............. ...	E.S.E. fai
27	754,5	10,0	88	754,4	14,3	73	754,2	15,8	60	754,7	12,8	72	755,9	11,5	77	756,5	10,7	82	16,3	7,6	Nuag.; ab. cirro-stratus.	E.N.E. faib
28	[2]758,7	12,6	87	759,3	13,7	84	759,1	14,7	81	759,7	12,4	92	760,5	10,3	93	760.7	9,0	94	14,7	10,4	Très-nuageux..........	S.E. faible
29	760,1	7,0	95	759,1	12,1	85	757,9	14,3	69	757,6	11,7	84	757,7	9,9	84	757,5	11,0	86	15,0	5,9	Eclaircies; nuages	E.S.E.faib.
30	758,3	9,2	86	757,9	13,3	71	757,7	14,4	64	758,2	12,2	79	759,2	11,9	84	[3]760,2	11,0	88	14,6	8,8	Assez beau; cumulus...	O.S.O as.fo
3t	762,5	10,5	92	762,5	13,0	73	762,0	13,7	65	762,0	11,4	82	761,9	10,4	92	761,2	9,6	94	14,1	9,3	Nuageux................	S.E. faible.

[1] Observation faite à 9 h. 35 m. [2] Observation faite à 9 h. 45 m. [3] Observation faite à 1 heure du matin.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 58mm,11 ; terrasse, 52mm,50.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DÉVELOPPÉES DANS LES CORPS TRANSPARENTS PAR L'ACTION DU MAGNÉTISME ;

Par M. VERDET.

TROISIÈME PARTIE (1).

Après avoir déterminé les lois suivant lesquelles les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme varient avec la grandeur et la direction des forces magnétiques (2), je me suis proposé de rechercher l'influence que la nature des corps transparents exerce sur les phénomènes, en mesurant, dans des circonstances comparables, les rotations du plan de polarisation produites par des corps de nature très-diverse placés entre les pôles d'un électro-aimant. Les travaux antérieurs des physiciens ne m'ont appris que bien peu de chose sur cette influence. Un petit nombre de déterminations numériques contenues dans les Mémoires de MM. Bertin, Edmond Becquerel, Wiedemann, des expériences de M. Faraday, beaucoup plus nombreuses et plus variées, mais destinées simplement à montrer la généralité du phénomène, sans prendre aucune mesure, sont les seules données que la science possédât lorsque j'ai entrepris mes recherches. Aucune loi générale ne pouvait se conclure avec certitude d'un aussi petit nombre de faits. Je montrerai qu'effectivement celles que l'on avait essayé d'établir ne sont pas exactes.

Pour étudier la question, je n'ai eu qu'à appliquer à un

---

(1) Les principaux résultats contenus dans ce Mémoire ont été résumés dans trois Notes insérées aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (séances du 8 septembre 1856, du 8 juin et du 6 juillet 1857).

(2) Voyez les deux premières parties de ces recherches dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 370, et tome XLIII, page 37

nombre suffisant de substances les méthodes décrites dans mon premier Mémoire, en y apportant toutefois quelques modifications qui ont eu pour effet d'augmenter la grandeur du phénomène à observer, ou d'abréger la durée des expériences, sans diminuer en rien la précision des mesures. Aux grosses armatures que j'employais dans mes premières recherches, j'ai substitué des armatures beaucoup plus petites, composées d'une plaque de fer en forme d'hexagone régulier, de 13 millimètres de côté et 8 millimètres d'épaisseur (1). Il en est résulté, toutes choses égales d'ailleurs, un accroissement considérable de l'action magnétique et de l'action optique, et si en même temps ces deux actions ont cessé d'être constantes dans toute l'étendue des substances que l'on a placées entre les armatures, ce changement a été sans inconvénient. Lorsque deux substances transparentes quelconques, de même épaisseur, ont été placées successivement dans la même position entre les armatures de l'électro-aimant, les diverses couches correspondantes de ces deux substances ont été impressionnées par des actions magnétiques égales. Elles ont donc exercé des actions proportionnelles à l'action spécifique des deux substances, et il est facile de conclure de là que les sommes de ces actions optiques élémentaires, c'est-à-dire les rotations totales observées, ont été dans le même rapport que si l'action magnétique, et par suite l'action optique, eussent été invariables dans tout l'espace intermédiaire aux armatures. Il est d'ailleurs évident que ce rapport est la seule chose qu'il importait de déterminer.

L'intensité d'un courant, et par suite celle d'un électro-aimant, ne demeure jamais constante pendant une série d'expériences de quelques jours ou même de quelques

---

(1) Ce sont les armatures hexagonales que M. Ruhmkorff joint à tous ses appareils et qui sont mentionnées dans la première partie de mes recherches, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 409.

heures ; des variations plus considérables encore ont lieu toutes les fois que l'on renouvelle les liquides de la pile, ou que l'on change le nombre de ses éléments. Pour rendre mes déterminations indépendantes de l'effet de ces variations, je me suis servi de deux méthodes. Dans la première, j'ai fait précéder et suivre chaque mesure de l'action optique par une mesure de l'action magnétique exercée au milieu de l'intervalle des armatures de l'électro-aimant, et j'ai pris le rapport de l'action optique à la moyenne des deux actions magnétiques mesurées successivement. L'expérience m'a appris que pour chaque substance ce rapport est invariable, tant que les variations de puissance de l'électro-aimant sont comprises entre de certaines limites, bien moins resserrées d'ailleurs que les limites où sont comprises les variations qui se présentent naturellement dans les expériences (1). Il m'a été facile par conséquent de ramener toutes les rotations observées à une action magnétique constante par une simple proportion.

Ce procédé de correction exigeait deux systèmes de mesures, des mesures optiques et des mesures magnétiques ; et comme en raison du grand nombre de déterminations que

(1) Ainsi, en faisant passer successivement dans le fil de l'électro-aimant le courant de 20 éléments de Bunsen et celui de 10 éléments, j'ai obtenu des actions magnétiques mesurées par les nombres 100,7 et 78,3. Les rotations correspondantes du plan de polarisation produites par une épaisseur de 20^{mm} de sulfure de carbone ont été $4^{\circ}\ 16'$ et $3^{\circ}\ 18'$. Le rapport de la rotation (exprimée en minutes) à l'action magnétique a donc été 2,542 dans la première expérience et 2,529 dans la seconde; on peut le regarder comme sensiblement invariable. D'ailleurs la différence entre 100,7 et 78,3 excède de beaucoup la variation que peut éprouver la puissance de l'électro-aimant, dans une série d'expériences prolongée pendant plusieurs jours sans renouveler l'acide nitrique de la pile. Je n'ai jamais laissé cette variation s'élever au dixième de la valeur initiale.

Le résultat empirique signalé dans cette note ne pouvait être conclu de la proportionnalité de la rotation et de l'action magnétique que j'ai démontrée dans mon premier Mémoire; car il n'est pas certain que lorsque l'électro-aimant varie de puissance, les actions qu'il exerce aux divers points de l'intervalle des armatures varient dans le même rapport.

j'avais à faire, il importait d'abréger le temps nécessaire à chaque expérience, je n'ai pas tardé à y substituer un procédé plus expéditif et tout aussi exact, qui consistait à comparer directement l'action optique de tous les corps à celle de l'eau distillée. A cet effet, tantôt j'ai effectué la mesure de la rotation produite par une substance transparente entre deux mesures de la rotation produite par une épaisseur égale d'eau distillée ; tantôt, lorsque la pile récemment montée donnait un courant presque absolument constant, j'ai rendu le procédé encore plus expéditif en opérant comme il suit. J'ai soumis d'abord l'eau distillée à l'action de l'électro-aimant, et j'ai déterminé l'azimut du plan de polarisation de la lumière émergente. J'ai remplacé l'eau distillée par la substance à étudier, et j'ai déterminé le nouvel azimut du plan de polarisation ; renversant alors le sens du magnétisme de l'électro-aimant, j'ai mesuré le déplacement du plan de polarisation qui est résulté de ce changement, et enfin, remettant l'eau distillée entre les armatures, j'ai déterminé un quatrième et dernier azimut. J'ai considéré la demi-différence des deux azimuts relatifs à l'eau distillée, et la demi-différence des deux azimuts relatifs à la substance transparente comme exprimant exactement les rotations correspondantes à une même puissance de l'électro-aimant (1).

J'ai toujours déterminé l'azimut du plan de polarisation par l'observation de la teinte de passage. Lorsque le corps étudié est incolore ou faiblement coloré, on sait que la teinte de passage indique la position du plan de polarisation des rayons jaunes moyens ; mais il en est tout autrement lorsqu'il

---

(1) Voici les éléments complets d'une comparaison de l'eau et du sulfate de nickel en dissolution, effectuée par le second procédé. Les deux liquides étaient employés sous une épaisseur de 40 millimètres ; l'intervalle entre les armatures hexagones était de 50 millimètres, et la pile se composait de 20 éléments de Bunsen.

L'eau distillée étant placée dans l'appareil et la puissance de l'électro-

s'agit d'un corps fortement coloré, et l'on s'exposerait à de graves erreurs si, pour obtenir le rapport de l'action optique d'un tel corps à celle de l'eau, on comparait sans correction

---

aimant mise en jeu, j'ai observé les azimuts suivants de la teinte de passage :

	50°.38′
	50.44
	50.42
	50.40
Moyenne...	50.41

Le sulfate de nickel ayant remplacé l'eau distillée, j'ai observé les azimuts :

	51°.26′
	51.23
	51.20
	51.26
Moyenne...	51.23.45″

Après le renversement du courant, les azimuts de la teinte de passage transmise par le sulfate de nickel ont été :

	46°.37′
	46.36
	46.33
	46.31
Moyenne...	46.34.15″

Enfin, l'eau distillée étant remise à la place du sulfate de nickel, j'ai obtenu une dernière série d'azimuts :

	47°.10′
	47.12
	47.13
	47.15
Moyenne...	47.12.30″

On déduit de là les valeurs suivantes des rotations :

	° ′ ″
Eau distillée..........	1.44.15
Sulfate de nickel.......	2.24.45

Pour conclure de ces nombres le rapport vrai de l'action optique du sul-

les deux déviations de la teinte de passage. J'ai fait disparaître cette cause d'erreur, en ayant soin d'observer la teinte de passage dans le cas de l'eau distillée, au travers d'une épaisseur de la substance colorée que j'étudiais, égale à l'épaisseur de cette même substance que je faisais ensuite agir sur la lumière. Le faisceau lumineux qui arrivait sur l'analyseur avait ainsi dans le cas de l'eau la même composition que dans le cas de la substance colorée ; la teinte de passage correspondait donc dans les deux expériences au plan de polarisation de la même couleur du spectre, et le rapport des déviations de cette teinte faisait connaître le rapport des actions optiques.

Enfin la nature particulière des substances dont j'ai fait choix pour les étudier a rendu nécessaire une autre correction. Afin de n'opérer que sur des corps bien définis et faciles à reproduire dans un état de pureté parfaite, je n'ai opéré que sur des liquides (1), et il est clair que ces liquides ont dû être contenus dans des cuves fermées à leurs extrémités par des plaques transparentes. En ayant soin de choisir des plaques de verre non trempées, et d'adopter un mode de fermeture tel, que la pression exercée sur les plaques fût assez faible et répartie également sur toute leur circonfé-

---

fate de nickel à celle de l'eau, il faudrait leur faire subir deux corrections qui seront indiquées plus loin.

On remarquera qu'en prenant la moyenne des azimuts relatifs à l'eau distillée et celle des azimuts relatifs au sulfate de nickel, on doit trouver dans l'un et l'autre cas l'azimut du plan primitif de polarisation, et qu'en conséquence, si les expériences sont bien faites, ces deux moyennes doivent être égales. Elles ont en effet respectivement pour valeur $48^{\circ}\,56'\,45''$ et $48^{\circ}\,59'$; la différence de ces deux nombres est inférieure aux erreurs possibles d'observation.

(1) Les seuls corps solides qui se prêtent aux expériences d'une manière commode sont les verres, et la composition de ces corps est trop mal définie pour qu'il y ait un grand intérêt à en étudier l'action. Les cristaux uni-réfringents qui pourraient convenir s'obtiennent si difficilement en échantillons de quelque épaisseur, bien purs et bien exempts de trempe, que j'ai renoncé à en faire usage dans cette partie de mon travail.

rence, les plaques n'avaient par elles-mêmes aucune action sur la lumière polarisée. Mais sous l'influence du magnétisme, elles exerçaient une action sensible qui s'ajoutait à l'action du liquide, et dont il fallait tenir compte. A cet effet, avant d'employer une cuve à mes expériences, j'opérais sur la cuve successivement vide et remplie d'eau distillée, de manière à déterminer le rapport de la rotation produite par l'action des plaques à la rotation totale produite par l'action simultanée des plaques et de l'eau. Il est facile de comprendre comment la connaissance de ce rapport permettait de corriger toutes les observations faites avec la même cuve. Je répétais d'ailleurs cette détermination toutes les fois qu'il m'arrivait de changer la situation relative de la cuve et des armatures de l'électro-aimant. Dans mes expériences, le double de la rotation du plan de polarisation due à l'action des plaques de verre a varié suivant la nature des plaques et leur distance aux armatures de 30 minutes à 1 degré (1). L'épaisseur sous laquelle j'ai employé les liquides a varié de 10 à 50 millimètres.

---

(1) On s'étonnera peut-être de voir que j'aie pensé à mesurer avec quelque précision des rotations aussi faibles. Pour montrer que cette mesure est susceptible d'exactitude, je rapporterai les éléments d'une détermination relative aux plaques qui fermaient une cuve de 44 millimètres d'épaisseur. La distance entre les armatures de l'électro-aimant était de 54 millimètres et le courant aimantateur était fourni par une pile de 20 éléments de Bunsen. Le courant ayant reçu successivement deux directions opposées dans l'électro-aimant, j'ai observé les deux séries suivantes d'azimuts de la teinte de passage :

	346°.31′	347°.18′
	346.32	347.18
	346.30	347.11
	346.30	347.16
	346.30	347.10
	346.27	347.16
	346.28	347.12
	346.28	347.16
Moyenne...	346.29.30″	Moyenne... 347.15

d'où l'on conclut par le double de la rotation due à l'action des plaques de

La température du laboratoire où ont été faites les expériences a toujours été comprise entre 12 et 18 degrés.

La rotation du plan de polarisation, produite par une épaisseur donnée d'une substance transparente soumise à une action magnétique de grandeur donnée, est une constante physique aussi caractéristique de la substance que l'indice de réfraction ou le pouvoir dispersif. Il convient donc de lui donner un nom, et celui de *pouvoir rotatoire magnétique* me paraît pouvoir être adopté : j'en ferai constamment usage dans la suite de ce Mémoire. Je représenterai par l'unité le pouvoir rotatoire magnétique de l'eau distillée ; les pouvoirs rotatoires des autres substances seront représentés par leurs rapports à cette unité. J'ajouterai, pour donner une idée de la grandeur des phénomènes observés, que lorsque mon électro-aimant était aimanté par le courant d'une pile de 20 éléments de Bunsen récemment montée, une épaisseur de 40 millimètres d'eau distillée, placée entre des armatures séparées par un intervalle de 50 millimètres, produisait une rotation égale à 1° 50′ environ.

Je me suis d'abord occupé de soumettre à une vérification expérimentale quelques lois que l'on avait cru pouvoir dé-

---

verre, 45′ 30″. L'accord des observations individuelles est suffisant pour garantir l'exactitude de ce résultat. Je ne me suis pas toujours astreint à déterminer huit fois chaque azimut; quatre déterminations m'ont paru suffisantes en général.

Dans mes recherches précédentes, j'ai négligé cette correction lorsque j'ai opéré sur le sulfure de carbone. N'ayant en effet d'autre but que d'examiner comment l'action du sulfure de carbone variait avec la grandeur et la direction de l'action magnétique, il m'était indifférent que l'action mesurée fût la somme de deux actions distinctes soumises à la même loi de variation. D'ailleurs, par suite de la disposition de l'appareil, la correction dont il s'agit eût été de l'ordre des erreurs d'observation. A cause de la grande dimension des armatures et de leur distance aux plaques de verre, l'action magnétique exercée sur ces plaques était beaucoup moindre que dans mes nouvelles expériences, où une grande énergie magnétique se trouvait concentrée dans de petites armatures, rapprochées autant que possible des corps soumis à leur action.

duire des observations de MM. Bertin et Edmond Becquerel.

Dans son *Traité de l'Électricité*, M. de la Rive, après avoir exposé les principales expériences relatives aux rotations magnétiques du plan de polarisation, et développé quelques considérations théoriques, s'exprime comme il suit (1) :

« Ainsi la force magnétique n'agirait sur l'éther que par l'intermédiaire des particules, et que lorsqu'il est lui-même à un certain état de densité provenant de l'action qu'exercent sur lui les particules entre lesquelles il est logé ; et elle agirait d'autant plus fortement que cette densité serait plus considérable. Comme elle ne dépend pas seulement de celle du corps, c'est-à-dire du rapprochement des particules qui le constituent, mais surtout de la nature de ces particules, ce ne sont pas toujours les corps les plus denses qui sont les plus réfringents, et par conséquent qui doivent éprouver la polarisation circulaire magnétique la plus considérable. L'expérience confirme tout à fait cette manière de voir, et si l'on jette les yeux sur le tableau, encore très-limité il est vrai et très-imparfait, des coefficients de polarisation magnétique, on est frappé du fait que les substances se suivent dans ce tableau à peu près dans le même ordre que dans le tableau de leurs pouvoirs réfringents. De nouvelles recherches sont nécessaires pour établir sur des bases plus solides l'analogie que je viens d'indiquer, et surtout pour déterminer la nature de la modification qu'éprouve l'éther sous l'influence magnétique. »

Cette remarque de M. de la Rive a attiré mon attention dès mes premières recherches, et m'a paru digne d'un examen approfondi. La simplicité des lois auxquelles sont soumises les variations des pouvoirs rotatoires magnétiques m'a rendu pendant quelque temps favorable à l'opinion qui rapporte les phénomènes à une action directe des forces magnétiques sur l'éther plutôt qu'à une action des mêmes

---

(1) Tome Ier, page 555.

forces sur la matière pondérable, et j'ai considéré en conséquence comme très-vraisemblable l'existence d'une relation simple entre le pouvoir rotatoire magnétique et l'indice de réfraction qui peut, comme on sait, être pris pour mesure de la racine carrée de la densité de l'éther. On va voir que l'expérience n'a pas confirmé mes conjectures.

J'ai, en effet, déterminé les pouvoirs rotatoires magnétiques et les indices de réfraction moyens d'un assez grand nombre de liquides, dont la plupart étaient des dissolutions salines plus ou moins concentrées (1). J'ai exclu de cette première étude tous les liquides magnétiques qui, d'après les expériences de MM. Bertin et Edmond Becquerel, me paraissaient devoir rester en dehors de la règle formulée par M. de la Rive. J'ai mesuré les indices de réfraction à l'aide du goniomètre de Babinet, les liquides étant renfermés dans un excellent prisme de verre construit par M. Brunner, dont l'angle réfringent était de 43° 41′.

L'ensemble de ces mesures m'a fait voir qu'il n'y a pas de relation simple entre les indices de réfraction et les pouvoirs rotatoires magnétiques. On en jugera par le tableau suivant, où j'ai inscrit les résultats de mes expériences, en y rangeant les divers liquides suivant l'ordre croissant de leurs indices.

---

(1) Presque toutes les dissolutions dont j'ai fait usage ont été préparées et dosées au laboratoire de chimie de l'École Normale supérieure, par les soins de M. Debray.

LIQUIDES.	INDICES de réfraction.	POUVOIRS rotatoires magnétiques.
Eau distillée	1,334	1,000
Dissolution de borate de soude	1,341	1,000
— de chlorure de calcium	1,354	1,085
— de carbonate de potasse	1,355	1,050
— de nitrate de plomb	1,355	1,000
— de chlorure de magnésium	1,357	1,127
— de sel ammoniac	1,359	1,184
— de protochlorure d'étain	1,364	1,348
— de chlorure de zinc	1,368	1,341
— de sel ammoniac	1,370	1,371
— de carbonate de potasse	1,371	1,087
— de chlorure de calcium	1,372	1,230
— de protochlorure d'étain	1,378	1,525
— de chlorure de zinc	1,394	1,507
— de protochlorure d'étain	1,424	2,047
— de nitrate d'ammoniaque	1,448	0,908
Chlorure de carbone $C^2 Cl^4$	1,466	1,264

On voit dans ce tableau que l'ordre des indices de réfraction est entièrement différent de l'ordre des pouvoirs rotatoires magnétiques. Ainsi, pour ne citer que les exemples les plus remarquables, le nitrate d'ammoniaque, dont le pouvoir rotatoire magnétique est le plus faible parmi ceux que je rapporte, a un des plus forts indices de réfraction ; le chlorure de carbone, plus réfringent que les trois dissolutions de protochlorure d'étain que j'ai employées, a un moindre pouvoir rotatoire magnétique que la moins concentrée de ces trois dissolutions ; les dissolutions de chlorure de calcium, de carbonate de potasse et de sel ammoniac, qui ont des indices de réfraction presque égaux, ont des pouvoirs rotatoires magnétiques très-différents.

La règle énoncée par M. de la Rive ne se vérifie donc pas par l'expérience, et le pouvoir rotatoire magnétique des corps ne paraît pas dépendre uniquement de la constitution

de l'éther qu'ils contiennent. Il était naturel de se demander s'il ne dépendrait pas plutôt de leurs propriétés diamagnétiques, si par exemple, comme quelques physiciens l'ont supposé, il ne serait pas d'autant plus grand que le diamagnétisme des corps serait plus considérable. Je n'ai pas fait d'expériences directes sur cette question ; on verra plus loin que, dans le cours de mes recherches, j'ai eu occasion de la résoudre indirectement et d'une manière négative.

On trouve dans le tableau de la page précédente plusieurs séries de nombres relatifs à des dissolutions inégalement concentrées d'un même sel, qui donnent lieu à une remarque importante. Si l'on suppose que dans la dissolution les molécules de l'eau et les molécules du sel agissent sur la lumière polarisée indépendamment les unes des autres et si, en vertu de cette hypothèse, tenant compte de la composition et de la densité de la dissolution, on calcule l'action exercée par le sel dissous, on trouve pour les diverses dissolutions d'un même sel des nombres proportionnels à la quantité de sel contenue dans l'unité de volume de la dissolution. L'hypothèse se vérifie donc par l'expérience, le sel dissous dans l'eau se comporte comme le ferait par exemple du sucre dissous dans un liquide *actif*, et le quotient constant de la rotation due au sel par la proportion de sel contenue dans l'unité de volume (densité du sel dans la dissolution), peut recevoir le nom de *pouvoir rotatoire magnétique moléculaire*. J'ai réuni dans le tableau suivant les résultats donnés par les dissolutions de protochlorure d'étain, de chlorure de zinc et de sel ammoniac.

NATURE DU SEL DISSOUS.	DENSITÉ de la dissolution	POIDS DU SEL CONTENU		POUVOIR rotatoire magnétique.	ROTATION DUE		POUVOIR rotatoire magnétique, moléculaire du sel dissous.
		dans l'unité de poids de la dissolution	dans l'unité de volume de la dissolution		à l'eau.	au sel.	
Protochlorure d'étain......	1,3280	0,302	0,401	2,047	0,927	1,120	2,79
Id................	1,1637	0,170	0,198	1,525	0,966	0,559	2,81
Id.	1,1112	0,120	0,133	1,348	0,978	0,370	2,71
Chlorure de zinc...........	1,2851	0,266	42	1,507	0,943	0,564	1,65
Id................	1,1595	0,150	0,174	1,241	0,985	0,276	1,59
Sel ammoniac.......... ..	1,0718	0,247	0,265	1,371	0,807	0,564	2,13
Id................	1,0493	0,129	0,135	1,184	0,914	0,270	2,00

Je n'ai pas fait de calculs semblables sur les deux dissolutions de chlorure de calcium et les deux dissolutions de carbonate de potasse que j'ai étudiées ; les pouvoirs rotatoires magnétiques de trois de ces dissolutions étaient si peu différents de celui de l'eau, qu'il était impossible de s'en servir pour calculer des valeurs exactes des pouvoirs moléculaires.

Ainsi, *lorsqu'un sel se dissout dans l'eau, l'eau et le sel apportent chacun dans la dissolution leur pouvoir rotatoire magnétique spécial, et la rotation produite par la dissolution est la somme des rotations individuelles dues aux molécules de l'une et de l'autre substance.*

Il est très-probable que cette loi convient aux dissolutions de toute nature et aux mélanges formés de liquides qui n'ont pas d'action chimique l'un sur l'autre ; mais je n'ai fait jusqu'ici aucune expérience pour m'en assurer. Je me suis borné à reconnaître que le sens général des phénomènes est le même, que par exemple les sels qui, en se dissolvant dans l'eau, donnent à leurs dissolutions un grand pouvoir rotatoire magnétique, se comportent de même quand on les dissout dans l'alcool ou dans l'éther ; c'est ce que j'ai vérifié sur divers chlorures métalliques solubles dans ces liquides : le bichlorure de mercure, le bichlorure d'étain, le chlorure de cobalt, le chlorure de nickel, ces deux derniers magnétiques, mais agissant à la manière des corps diamagnétiques.

La plupart des sels donnent à leur dissolution aqueuse un pouvoir rotatoire magnétique plus grand que celui de l'eau. Cependant il en est quelquefois autrement, le sel contenu dans un volume donné de la dissolution exerçant sur la lumière polarisée une action inférieure à celle de la quantité d'eau qu'il remplace. Ainsi la dissolution de nitrate d'ammoniaque mentionnée au tableau de la page 139 est formée de 43 parties d'eau et de 57 parties de nitrate ; sa densité étant égale à 1,2566, on en conclut que l'unité de volume contient 0,6660 d'eau et 0,5906 de nitrate. La rotation

étant seulement les 0,908 de la rotation de l'eau distillée, on peut la considérer comme la somme d'une rotation égale à 0,666 produite par l'eau, et d'une rotation 0,242 produite par le nitrate; ce dernier nombre conduit à une valeur assez faible du pouvoir moléculaire, 0,401. Des phénomènes semblables auraient lieu si l'on mélangeait à l'eau un liquide dont le pouvoir rotatoire magnétique serait plus faible, comme l'alcool, l'éther ou l'esprit-de-bois.

D'après M. Bertin, les dissolutions de sulfate de protoxyde de fer se rapprochent de la dissolution de nitrate d'ammoniaque par la faiblesse de leur pouvoir rotatoire magnétique. M. Edmond Becquerel a fait une observation analogue sur les dissolutions de protochlorure de fer, et même il a cru pouvoir dire d'une manière générale que la rotation du plan de polarisation, produite sous l'influence du magnétisme, variait en raison inverse de la puissance magnétique des corps (1). Les expériences que rapporte M. Edmond Becquerel lui-même ne permettent pas une conclusion aussi absolue. On voit en effet dans son Mémoire que la rotation de l'eau étant représentée par 10, celles de deux dissolutions inégalement concentrées de protochlorure de fer ont été représentées par 9 et par 3, et celle d'une dissolution de sulfate de nickel par 13,55 : en d'autres termes, sur trois dissolutions magnétiques examinées, il en est deux qui produisent une rotation plus faible que celle de l'eau, mais la troisième produit une rotation plus forte (2). Néanmoins l'extrême faiblesse du pouvoir

---

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXVIII, page 334.

(2) M. Edmond Becquerel ne paraît pas s'être préoccupé de l'influence que la coloration des liquides exerce sur la détermination des azimuts de polarisation par la teinte de passage. Cette influence, presque nulle dans le cas des sels de protoxyde de fer, est très-grande dans le cas des sels de nickel, ce qui m'a fait croire en commençant qu'il suffirait d'en tenir compte pour faire rentrer les sels de nickel dans la règle générale énoncée par M. Becquerel. Il n'en est rien : on verra plus loin que les dissolutions de

rotatoire magnétique des dissolutions concentrées de proto-chlorure de fer, rapprochées de l'observation de M. Bertin sur le sulfate de protoxyde de fer, m'a semblé indiquer qu'il y avait, sinon dans tous les composés magnétiques, au moins dans les composés ferrugineux, un mode d'action particulier, digne d'une étude approfondie.

Cette étude a été le principal objet de mon travail. Je vais en faire connaître les résultats en considérant successivement les composés des divers métaux magnétiques.

Fer.—Lorsque l'on dissout dans l'eau un sel de protoxyde de fer, la dissolution a toujours un pouvoir rotatoire magnétique inférieur à celui de l'eau pure et d'autant plus faible que la proportion du sel dissous est plus grande. Mais il y a plus : si en tenant compte de la densité et de la composition de la liqueur, on calcule la rotation que produirait seule la quantité d'eau qu'elle renferme sous un volume donné, on trouve un nombre constamment supérieur à la rotation observée. Les choses se passent donc comme si le sel de fer dissous exerçait sur la lumière polarisée une action contraire à celle de l'eau. Ainsi une dissolution de protochlorure de fer, de densité égale à 1,2922, et contenant sur 100 parties pondérales 72,2 parties d'eau contre 28,3 de protochlorure, produit, sous l'influence du magnétisme, une rotation égale à 0,581, la rotation produite par l'eau pure étant prise pour unité. Il résulte de ces nombres que l'unité de volume de la dissolution contient une proportion d'eau égale aux 0,9265 de l'unité de poids, et qu'en conséquence si le sel dissous était absolument inerte, la rotation devrait être précisément égale à 0,9265. Comme elle est beaucoup plus petite, il est naturel de penser que le sel dissous produit une rotation contraire à celle de l'eau et égale en valeur absolue à la différence entre 0,926 et 0,581, c'est-à-dire à 0,345.

---

sels de nickel ont réellement un pouvoir rotatoire magnétique plus grand que celui de l'eau.

Tous les sels de protoxyde de fer que j'ai étudiés m'ont donné des résultats semblables. Si on les rapproche de la loi établie plus haut sur les dissolutions non magnétiques, on sera convaincu que les sels de protoxyde de fer, soumis à l'influence du magnétisme, exercent sur la lumière polarisée une action contraire à celle de l'eau, du sulfure de carbone, du verre et de la généralité des substances transparentes. Toutefois, afin de ne conserver aucun doute à ce sujet, j'ai voulu répéter sur des dissolutions inégalement concentrées de sels ferrugineux les expériences que j'avais faites sur des dissolutions de sels de zinc ou d'étain. J'ai fait choix à cet effet de deux sels de protoxyde de fer qu'il est facile d'obtenir purs de toutes traces de sel de peroxyde, le sulfate et le chlorure. M. Deville m'a remis une quantité assez considérable de sulfate cristallisé préparé avec le plus grand soin, et je me suis servi de ces cristaux pour faire deux dissolutions aqueuses contenant la première 17,4 pour 100, et la seconde 10,5 pour 100 de *sulfate anhydre*. Leurs densités étaient respectivement 1,1932 et 1,1135, et leurs pouvoirs rotatoires magnétiques 0,740 et 0,838. En faisant sur ces dissolutions les mêmes hypothèses et les mêmes calculs que sur les dissolutions de chlorure de zinc et de protochlorure d'étain considérées plus haut, page 141, on obtient deux valeurs à peu près égales pour le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire du sulfate de protoxyde de fer, savoir : — 1,24 et — 1,35. Les valeurs étant de signe contraire au pouvoir rotatoire de l'eau, et suffisamment concordantes, on voit que l'hypothèse est justifiée. Les expériences sur le protochlorure conduisent à la même conclusion. La dissolution citée à la page précédente, préparée par l'action de l'acide chlorhydrique pur sur des cordes de piano, a donné pour le pouvoir moléculaire du protochlorure le nombre — 0,94 ; une dissolution étendue, préparée en ajoutant de l'eau pure à la dissolution précédente, et ne

contenant plus que 16 pour 100 de protochlorure, a donné le nombre $-0,82$ (1).

Il y a donc lieu de distinguer deux modes d'action sur la lumière polarisée de la part des corps transparents soumis à l'influence du magnétisme. J'appellerai *positif*, le pouvoir rotatoire de l'eau et de la généralité des substances transparentes non magnétiques; *négatif*, celui des sels de protoxyde de fer et des corps qui agissent dans le même sens sur la lumière polarisée. Ces expressions sont préférables à celles de *direct* et *inverse*, que j'avais employées dans une première publication, car elles ont l'avantage de rappeler le sens de la rotation. L'eau, le sulfure de carbone, le verre et les autres substances dont le pouvoir rotatoire magnétique est *positif*, font tourner le plan de polarisation dans le sens où l'électricité positive parcourt le fil conducteur de l'électro-aimant; les sels de protoxyde de fer et les corps analogues font tourner le plan de polarisation dans le sens où l'électricité négative parcourt le même fil. Il est à peine besoin de dire que dans les tableaux numériques, je désignerai ces deux espèces de pouvoirs rotatoires par les signes $+$ et $-$.

Quelque concentrées que fussent les dissolutions de sel de protoxyde de fer, je n'ai jamais observé qu'une diminution

(1) Les résultats de ces expériences sont dignes d'attention à un autre point de vue. On voit que j'ai pu représenter numériquement les phénomènes observés en considérant les dissolutions de sulfate comme formées d'eau et de sulfate anhydre et en attribuant à l'eau et au sel des actions contraires et proportionnelles à la densité que ces deux corps possèdent dans la dissolution. Si, au contraire, on admet que les dissolutions sont formées d'eau et de sulfate cristallisé à 7 atomes d'eau, on trouve pour le pouvoir moléculaire de ce sulfate deux valeurs fort peu concordantes, savoir $-0,2$ et $-0,3$. De même si l'on suppose que les dissolutions de protochlorure contiennent du protochlorure cristallisé à 4 atomes d'eau, on trouve pour le pouvoir moléculaire de ce corps deux valeurs absolument incompatibles $-0,51$ et $-0,13$. Il me semble résulter de là, avec quelque probabilité, que dans l'un et l'autre cas le sel dissous n'est pas le sulfate ou le chlorure cristallisé, mais le sulfate ou le chlorure anhydre, et je pense qu'on pourrait appliquer le même genre d'expériences à la solution d'un certain nombre de questions analogues de chimie.

plus ou moins grande de la rotation du plan de polarisation; une dissolution de protochlorure, concentrée jusqu'à cristalliser, a montré un pouvoir rotatoire magnétique absolument nul, mais il ne m'a pas été possible d'obtenir un renversement complet de la rotation. J'ai espéré y parvenir et rendre manifeste directement le pouvoir rotatoire négatif des sels de protoxyde de fer, en cherchant un composé solide riche en protoxyde de fer, non cristallisé, ou cristallisé dans le système cubique. Le grenat rouge, qui peut renfermer jusqu'à 30 pour 100 de protoxyde de fer, m'a paru convenir pour vérifier cette conjecture, mais parmi les nombreux échantillons que j'ai essayés, je n'en ai trouvé aucun qui ne fût trop fortement trempé pour être propre aux expériences.

Le pouvoir rotatoire magnétique des sels de peroxyde de fer est négatif comme celui des sels de protoxyde, mais beaucoup plus considérable et plus facile à manifester. Le perchlorure de fer en particulier donne des résultats très-remarquables. Une dissolution aqueuse très-étendue de ce sel a un pouvoir rotatoire magnétique plus faible que celui de l'eau; à mesure que l'on concentre la dissolution, ce pouvoir rotatoire diminue, se réduit à zéro et finit par changer de signe; après le changement de signe, il augmente jusqu'au maximum de concentration. Ainsi une solution voisine de ce maximum, qui contient 40 pour 100 de perchlorure, exerce sur la lumière polarisée une action contraire à celle de l'eau et six à sept fois plus grande, à peu près égale par conséquent à celle des échantillons de verre pesant de Faraday que j'ai eus entre les mains.

On obtient plus facilement encore des rotations négatives en substituant à l'eau des dissolvants dont l'action propre sur la lumière polarisée est moindre que celle de l'eau, ou qui se chargent d'une proportion de sel plus grande. L'alcool et l'éther satisfont à la première condition, et se prêtent très-bien par conséquent à la manifestation du pouvoir ro-

tatoire négatif des sels de peroxyde de fer. Ainsi, en faisant dissoudre 20 parties de perchlorure de fer cristallisé, préparé par l'action directe du chlore sur le fer, dans 80 parties d'éther, j'ai obtenu un liquide fortement coloré dont le pouvoir rotatoire négatif a été très-manifeste. Avec une proportion de sel environ deux fois moindre, j'ai obtenu un liquide à peu près dépourvu d'action sur la lumière polarisée. Les dissolutions alcooliques m'ont donné des résultats analogues. Mais le meilleur des dissolvants que j'ai employés est l'esprit-de-bois qui, par lui-même, agit à peine sur la lumière polarisée, et qui peut en même temps se charger d'une quantité considérable de perchlorure tout en demeurant beaucoup plus transparent que l'eau, l'éther ou l'alcool, chargés d'une proportion égale de sel. Ainsi, en dissolvant 55 parties de perchlorure cristallisé dans 45 parties d'esprit-de-bois, on obtient un liquide qui par sa transparence se prête à des observations précises, et dont l'action sur la lumière polarisée est négative, et en valeur absolue presque double de celle du verre pesant, ou triple de celle du sulfure de carbone (1).

Cette dernière dissolution est, de tous les corps étudiés jusqu'à ce jour, celui qui sous l'influence du magnétisme produit la plus grande déviation du plan de polarisation. Dans mon appareil une couche de 10 millimètres d'épais-

---

(1) A l'aide des expériences faites sur ces diverses liqueurs, j'ai déterminé plusieurs valeurs du pouvoir rotatoire moléculaire magnétique du perchlorure de fer, mais je n'ai obtenu que des résultats assez peu concordants. On sait, en effet, qu'en traitant le perchlorure de fer cristallisé par l'eau, l'éther, l'alcool ou l'esprit-de-bois, on obtient, en général, autre chose qu'une simple dissolution. On observe toujours une assez forte élévation de température, indice assuré d'une réaction chimique plus ou moins complexe, et dans le cas de l'alcool, de l'éther et de l'esprit-de-bois, M. Kuhlmann a reconnu depuis longtemps qu'il se forme entre le perchlorure et le dissolvant une combinaison définie susceptible de cristalliser. Les hypothèses sur lesquelles serait fondé le calcul des pouvoirs moléculaires ne sont donc pas admissibles (voyez le Mémoire de M. Kuhlmann dans les *Mémoires de la Société des Sciences de Lille*, tome XVI, année 1839).

seur, placée entre les armatures hexagonales séparées par un intervalle de 27 millimètres, sous l'influence du magnétisme développé par le courant de 20 éléments de Bunsen, produisait une rotation de 6°31'30" (1). La grandeur de ce résultat m'a fait choisir la dissolution de perchlorure de fer dans l'esprit-de-bois, pour rechercher si le pouvoir rotatoire magnétique négatif des sels de fer variait avec la grandeur de l'action magnétique suivant les mêmes lois que le pouvoir rotatoire positif des substances ordinaires. A cet effet, j'ai comparé la rotation produite par une épaisseur de 1 centimètre de la dissolution à la rotation produite par une épaisseur égale de sulfure de carbone, et j'ai fait varier la grandeur de ces rotations en faisant varier soit l'intensité de l'électro-aimant, soit la grandeur et la forme de ses armatures, soit leur distance. Le tableau suivant contient le résultat des expériences (2).

I. Électro-aimant muni de ses grosses armatures de 140 millimètres de diamètre et de 50 millimètres d'épaisseur.

Distance entre les armatures, 50 millimètres.

Pile de 20 éléments.

Rotation produite par le sulfure de carbone.	+ 0°44'
Rotation produite par la dissolution......	— 2° 4' 45"
Rapport de la seconde rotation à la première.	— 2,83

II. Électro-aimant muni de ses armatures hexagonales.

Distance entre les armatures, 65 millimètres.

Pile de 20 éléments.

Rotation produite par le sulfure de carbone.	+ 0° 55' 15"
Rotation produite par la dissolution......	— 2° 28' 30"
Rapport..........................	— 2,83

(1) Ce nombre est corrigé de l'action des plaques de verre fermant la cuve et de l'influence de la couleur du liquide sur la position de la teinte de passage. La différence brute des deux azimuts de cette teinte correspondant aux deux directions opposées du courant était de 9°40'.

(2) Les nombres inscrits dans ce tableau sont corrigés de l'influence de la couleur et de l'influence des plaques de verre fermant la cuve.

III. Électro-aimant muni de ses armatures hexagonales.
Distance entre les armatures, 27 millimètres.
Pile de 10 éléments.

Rotation produite par le sulfure de carbone.	+ 1° 43′ 15″
Rotation produite par la dissolution.......	— 4° 54′
Rapport.........................	— 2,84

IV. Électro-aimant muni de ses armatures hexagonales.
Distance entre les armatures, 27 millimètres.
Pile de 20 éléments.

Rotation produite par le sulfure de carbone.	+ 2° 22′ 45″
Rotation produite par la dissolution.......	— 6° 31′ 30″
Rapport.........................	— 2,74
Valeur moy. du rapport des deux rotations.	— 2,82

On voit que le rapport des deux rotations a eu la même valeur dans toutes les expériences. Par conséquent la rotation magnétique négative du plan de polarisation varie, comme la rotation positive, proportionnellement à l'action magnétique. Il me paraît, d'après cette conformité tout à fait probable, qu'elle varie aussi proportionnellement au cosinus de l'angle compris entre la direction de l'action magnétique et la direction du rayon de lumière; mais je n'ai pas fait d'expériences sur ce sujet. Une épaisseur de 1 centimètre de la dissolution de perchlorure de fer dans l'esprit-de-bois, placée sur l'appareil décrit dans mon deuxième Mémoire (1), produisait des rotations trop faibles; sous une épaisseur de 3 ou 4 centimètres la dissolution était trop peu transparente pour se prêter à de bonnes observations.

Le nitrate de peroxyde de fer, soumis à l'action du magnétisme, agit sur la lumière polarisée dans le même sens que le perchlorure, mais avec moins d'énergie. Une dissolution aqueuse de ce sel a un pouvoir magnétique moindre que celui de l'eau; lorsque la dissolution est tout à fait con-

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIII, page 37.

centrée, ce pouvoir rotatoire est presque nul, mais il n'y a pas changement de signe dans la rotation.

Les deux prussiates de potasse ou cyanures doubles de fer et de potassium m'ont paru dignes d'une étude spéciale. On sait en effet par les expériences de M. Faraday (1), et par celles de M. Plücker (2), que le prussiate jaune est diamagnétique et le prussiate rouge magnétique. J'ai reconnu que le pouvoir rotatoire magnétique du prussiate jaune est positif et médiocrement considérable, tandis que celui du prussiate rouge est négatif et très-grand : 15 parties de prussiate rouge dissoutes dans 85 parties d'eau donnent un liquide dont le pouvoir rotatoire magnétique est négatif et à peu près double de celui de l'eau en valeur absolue. Comme on verra plus loin qu'il existe des composés diamagnétiques de métaux magnétiques dont le pouvoir rotatoire magnétique est négatif, il est probable que le pouvoir positif du prussiate jaune n'est pas dû à ce que ce composé est diamagnétique, mais à ce que les propriétés physiques du fer y sont aussi complétement dissimulées que les propriétés chimiques.

Rien n'est plus facile à préparer qu'une solution aqueuse de perchlorure de fer ou de prussiate rouge propre à démontrer, même dans un cours public, l'action négative des sels de fer sur la lumière polarisée. Toutefois il serait utile pour cet objet, et intéressant à d'autres points de vue, d'avoir des substances solides, transparentes, douées des mêmes propriétés que ces dissolutions. Je dois avouer que j'en ai vainement cherché jusqu'ici. De l'alun de fer, bien transparent, qui a été mis à ma disposition par M. Deville, en cristaux de 1 centimètre d'épaisseur, m'a présenté à un si haut degré les phénomènes de la polarisation lamellaire, que j'ai dû renoncer à m'en servir. Divers fragments de verres ferru-

(1) *Transactions philosophiques*, pour 1846.
(2) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXIV.

gineux que j'ai essayés ont tous été trop fortement trempés ou trop peu transparents. J'ai espéré être plus heureux avec les verres à base de phosphate de chaux, que M. Marguerite a signalés récemment comme susceptibles de se charger des oxydes métalliques les plus divers. M. Margueritte a bien voulu m'en faire préparer quelques échantillons, contenant de 5 à 20 pour 100 de peroxyde de fer; mais aucun de ces échantillons, même après un recuit très-prolongé, ne s'est montré suffisamment dépourvu de trempe pour être propre aux expériences. Il est probable que parmi les nombreux verres à base ferrugineuse que M. Matthiessen a examinés (1), il s'en trouvait qui auraient pu convenir, mais il ne m'a pas été possible d'obtenir la permission d'en essayer aucun.

Je n'ai pas mieux réussi lorsque j'ai cherché à préparer un composé de fer facilement fusible et suffisamment transparent à l'état liquide pour que l'on en pût étudier l'action sur la lumière polarisée, sans être obligé de le dissoudre. Les propriétés du chlorure double d'aluminium et de sodium m'ont fait penser que le chlorure correspondant de fer et de sodium, s'il existait, pourrait être convenable. Ce composé existe en effet; il se prépare sans difficulté en chauffant ensemble 33 parties de perchlorure de fer et 12 parties de chlorure de sodium; il se fond aisément sur la lampe à alcool, mais à l'état liquide il n'a aucune transparence.

Nickel. — Tous les sels de nickel que j'ai essayés ont un pouvoir rotatoire magnétique positif, de sorte que leurs dissolutions exercent sur la lumière polarisée une action plus grande que celle de l'eau qu'elles contiennent. Ce pouvoir rotatoire positif est assez marqué, et comparable à celui des sels de zinc ou d'étain. Il est particulièrement essentiel,

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXIV et tome XXV.

lorsqu'on veut le déterminer, de tenir compte de l'influence que la coloration de la lumière émergente exerce sur la position de la teinte de passage. Ainsi, dans la lumière qui a traversé une épaisseur de 44 millimètres de chlorure de nickel en dissolution médiocrement concentrée, le rouge, l'orangé, le violet et l'indigo sont presque éteints, le bleu et le jaune sont notablement affaiblis, et le maximum d'intensité correspond aux rayons verts; il résulte de là que la teinte de passage est beaucoup plus déviée que si la lumière passait à travers le chlorure sans altération.

Cobalt. — Le pouvoir rotatoire magnétique des sels de cobalt est positif, mais plus faible que celui des sels de nickel, et assez difficile à manifester, parce que l'on ne peut dissoudre dans l'eau une proportion de ces sels un peu considérable, sans diminuer beaucoup la transparence du liquide. La coloration de la lumière émergente exerce sur la position de la teinte de passage une influence opposée à celle qui a lieu dans le cas des sels de nickel: le rouge étant la couleur dominante, la déviation de la teinte de passage se trouve diminuée, de sorte que si l'on négligeait la correction nécessaire, le pouvoir rotatoire magnétique des sels de cobalt paraîtrait négatif et très-faible.

Manganèse. — Les sels de protoxyde de manganèse ont un pouvoir rotatoire magnétique positif et peu considérable; mais comme leurs dissolutions sont parfaitement incolores, rien n'est plus facile que de le manifester.

Les sels de sesquioxyde de manganèse ont un pouvoir colorant si considérable, qu'il est impossible de s'en servir pour les expériences. Mais j'ai trouvé au laboratoire du Collége de France un composé correspondant probablement à ces sels, le cyanure double de manganèse et de potassium $K^3Mn^2Cy^6$, qui m'a donné un résultat remarquable. Ce sel dissous dans l'eau diminue tellement le pouvoir rotatoire de la disssolution, que l'on doit le regarder comme doué d'un pouvoir rotatoire négatif. En est-il de

même des autres sels de sesquioxyde de manganèse? C'est ce que je ne saurais dire avec certitude, mais la supériorité du pouvoir négatif des sels de peroxyde de fer comparé à celui des sels de protoxyde me porterait à le penser. Quoi qu'il en soit, et pour rester strictement dans les termes de l'expérience, on voit que le manganèse établit en quelque sorte une transition entre le fer d'une part et le nickel et le cobalt de l'autre. Ce qui est la règle pour les sels de fer semble l'exception pour les sels de manganèse, et *vice versâ*.

La propriété intéressante du cyanure double de manganèse et de potassium m'a fait examiner le cyanure double de cobalt et de potassium avec l'espoir d'y rencontrer un mode d'action analogue; mais j'ai trouvé qu'il possédait un pouvoir rotatoire magnétique positif, et d'ailleurs assez faible. Il est même *diamagnétique*.

Chrome. — Les sels de protoxyde de chrome sont si difficiles à préparer, et surtout à conserver purs, que j'ai renoncé à les soumettre à l'expérience. Ceux de sesquioxyde ont un si grand pouvoir colorant, qu'il est impossible d'en dissoudre quelques centièmes dans l'eau ou l'alcool sans détruire toute transparence; mais l'acide chromique et les chromates se prêtent à de bonnes observations. Le chromate neutre de potasse, très-soluble dans l'eau, comme on sait, donne des dissolutions d'un jaune clair, dont la coloration laisse aux expériences toute la précision désirable, et n'exerce que très-peu d'influence sur la position de la teinte de passage. Le bichromate de potasse, moins soluble dans l'eau, donne cependant des dissolutions plus colorées, mais encore fort transparentes, et qui n'exigent aucune correction dans l'observation de la teinte de passage. L'acide chromique au contraire donne des dissolutions d'un rouge très-foncé, dont la coloration exerce une grande influence sur la position de la teinte de passage, mais qui, sous une épaisseur de 1 à 2 centimètres, offrent une transparence suffisante.

Les dissolutions de ces trois substances m'ont donné les résultats suivants.

NATURE de la substance dissoute.	DENSITÉ de la dissolution.	POIDS de la substance dissoute contenu dans l'unité de poids de la dissolution.	POIDS de la substance dissoute contenu dans l'unité de volume de la dissolution.	POUVOIR rotatoire magnétique de la dissolution.	ROTATION DUE à l'eau.	ROTATION DUE à la substance dissoute.	POUVOIR rotatoire magnétique moléculaire.
Chromate neutre de potasse....	1,3598	0,369	0,504	0,76	0,86	−0,10	−0,20
Bichrom. de potasse.........	1,0786	0,101	0,109	0,89	0,97	−0,08	−0,73
Acide chromique	1,3535	0,341	0,470	0,31	0,88	−0,57	−1,21

Ainsi les deux chromates de potasse et l'acide chromique ont un pouvoir rotatoire magnétique négatif, et la valeur absolue de ce pouvoir augmente avec la proportion d'acide chromique. Le pouvoir négatif du chromate neutre est faible, mais impossible à méconnaître ; celui du bichromate est notablement plus fort, et celui de l'acide chromique est comparable au pouvoir négatif des sels de protoxyde de fer.

L'expérience relative au chromate neutre de potasse est surtout à considérer. On sait en effet que, tandis que l'acide chromique et le bichromate de potasse sont magnétiques, le chromate neutre est diamagnétique (1), et il est assez surprenant que le pouvoir rotatoire magnétique d'une substance diamagnétique soit négatif. On trouvera plus loin d'autres exemples analogues.

(1) Voyez le Mémoire de M. Faraday, cité plus haut.

Les cinq métaux dont je viens d'étudier les composés sont depuis longtemps regardés comme magnétiques par tous les physiciens. Il n'en est pas de même de ceux qui vont suivre, qui n'ont été signalés comme magnétiques que depuis les travaux de M. Faraday, et dont quelques-uns même se trouvent ici examinés pour la première fois. J'ai dû par conséquent m'attacher à vérifier le caractère magnétique de ces métaux avant d'étudier le pouvoir rotatoire magnétique de leurs composés. Dans cette vérification j'ai suivi la règle posée par M. Faraday, qui consiste à regarder comme douteux le magnétisme de tout métal qui n'est que faiblement magnétique et qui ne produit aucun composé magnétique, particulièrement aucun oxyde. La proportion d'un métal fortement magnétique (fer, nickel ou cobalt), qu'il suffit en général d'admettre pour expliquer le magnétisme d'un échantillon de métal faiblement magnétique, est tellement faible, qu'elle échappe à toute analyse et qu'aucun procédé de purification ne peut en garantir l'absence. Il en est tout autrement lorsqu'il s'agit d'un sel ou d'un oxyde ; si l'on veut en expliquer le magnétisme par la présence accidentelle d'un sel ou d'un oxyde de fer ou de quelque autre composé analogue, comme le magnétisme de ces composés est incomparablement moindre que celui des métaux correspondants, il en faut supposer une proportion telle, que l'analyse peut aisément l'accuser. C'est ainsi que l'on voit plusieurs métaux faiblement magnétiques en apparence ne donner, par oxydation ou dissolution, que des composés diamagnétiques.

Titane. — C'est M. Faraday qui a classé le titane parmi les corps magnétiques. J'ai vérifié ses observations sur des échantillons purs de titane qui m'ont été remis par M. Deville. Le magnétisme du titane m'a paru supérieur à celui du chrome pur et trop fort pour être attribué à des impuretés qui échapperaient à l'analyse. Parmi les composés de

ce métal, l'acide titanique est magnétique et le bichlorure de titane est *diamagnétique* (1).

J'ai néanmoins examiné le pouvoir rotatoire magnétique du bichlorure de titane, qui est, comme on sait, liquide à la température ordinaire, transparent et incolore. Je l'ai trouvé *négatif* et un peu supérieur en valeur absolue au pouvoir rotatoire magnétique de l'eau.

Il y a deux remarques à faire sur cette expérience. Elle montre d'abord que les phénomènes qui nous occupent dépendent bien peu des analogies chimiques qui peuvent exister entre les divers corps. Les chimistes considèrent en général le titane comme l'analogue de l'étain, et regardent en particulier les bichlorures de ces deux métaux comme des corps entièrement comparables. Rien de plus dissemblable au contraire que ces deux corps lorsqu'on les place entre les pôles d'un électro-aimant et que l'on examine leur action sur la lumière polarisée. En second lieu, par suite de l'état liquide et de la transparence du bichlorure de titane, on en peut manifester directement le pouvoir rotatoire négatif, sans qu'un dissolvant intervienne, et par là se trouve écartée une objection qui avait été faite à mes premières expériences. Quelques personnes avaient considéré l'action négative de certaines dissolutions ferrugineuses comme due à ce que les molécules du composé magnétique dissous, aimantées sous l'influence de l'électro-aimant, exerçaient sur les molécules voisines du dissolvant une action magnétique contraire à celle de l'électro-aimant lui-même. En présence d'expériences relatives à des dissolvants aussi variés et par eux-mêmes aussi peu actifs que ceux dont j'ai fait usage, cette manière de voir semblerait bien peu

(1) Dans la Note présentée à l'Académie des Sciences le 8 juillet 1857, j'ai dit que je n'avais pu reconnaître avec certitude si le bichlorure de titane était magnétique ou diamagnétique. C'est en me servant de l'ingénieux procédé imaginé par M. Quet pour étudier l'action des aimants sur les liquides que j'ai pu résoudre la question.

admissible ; les expériences sur le chlorure de titane la réfutent complétement en montrant un liquide *diamagnétique* dont le pouvoir rotatoire est *négatif* (1).

Cérium. — Le magnétisme du cérium a été découvert par M. Faraday, et n'est pas plus difficile à constater que celui du chrome ou du manganèse. A défaut de cérium métallique que je n'ai pas eu à ma disposition, j'ai examiné deux sels de ce métal parfaitement purs, préparés par MM. Damour et Deville dans le cours d'un travail sur le cérium et les métaux qui l'accompagnent dans ses minerais, un sulfate et un chlorure (2). Tous deux se sont montrés fortement magnétiques, tous deux dissous dans l'eau ont manifesté un pouvoir rotatoire magnétique négatif. Le sulfate a donné une dissolution rougeâtre assez transparente, dont l'action sur la lumière polarisée a été notablement moindre que celle de l'eau. Toutefois, comme je n'ai pas analysé cette solution, je ne puis regarder que comme simplement probable le caractère négatif que j'attribue au pouvoir rotatoire magnétique du sulfate. Quant au chlorure, il ne peut rester aucun doute. Une dissolution concentrée de ce sel, placée entre les pôles de l'électro-aimant, exerce sur la lumière polarisée une action contraire à celle de l'eau, et à peu près égale en valeur absolue. La limpidité parfaite de la dissolution rend très-facile la constatation du phénomène.

Uranium. — M. Faraday a laissé subsister quelque doute sur la place que l'uranium doit occuper parmi les métaux magnétiques ou parmi les métaux diamagnétiques. Il a trouvé en effet le protoxyde faiblement magnétique et le

(1) L'objection dont il s'agit ne m'a été faite que verbalement et n'a jamais été mentionnée dans aucune publication relative à l'objet de mes recherches.

(2) MM. Damour et Deville n'avaient pas encore déterminé la composition exacte de ces deux corps à l'époque où ils me les ont remis; ils savaient seulement avec certitude qu'ils ne renfermaient aucune trace d'un métal quelconque autre que le cérium.

peroxyde non magnétique. Néanmoins le magnétisme de l'uranium n'est pas douteux ; l'oxyde rouge et l'oxyde noir d'uranium, préparés en chauffant à une température plus ou moins élevée des cristaux de nitrate d'urane, purifiés par plusieurs cristallisations successives, sont magnétiques. Ce qui rend cette expérience tout à fait démonstrative, c'est que le nitrate d'urane est lui-même diamagnétique. Le nitrate d'urane est d'ailleurs le seul composé d'uranium dont j'aie déterminé le pouvoir rotatoire magnétique, et le résultat qu'il m'a donné est remarquable. Une dissolution aqueuse de ce corps, sous l'influence du magnétisme, exerce sur la lumière polarisée une action moindre que celle de l'eau qu'elle contient, ce qui conduit à regarder comme négatif le pouvoir rotatoire magnétique du nitrate. Cette conclusion est confirmée par l'étude des dissolutions que l'on peut préparer avec l'alcool ou l'éther. Le nitrate d'urane fournit donc un troisième exemple à placer à côté du chromate neutre de potasse et du bichlorure de titane (1). La valeur absolue que mes expériences attribuent au pouvoir négatif du nitrate d'urane est d'ailleurs très-faible.

Lanthane. — Le magnétisme du lanthane n'a pas encore été examiné, à ma connaissance. Le carbonate de lanthane, parfaitement pur, qui m'a été remis par M. Deville, est fortement magnétique : ce qui suffit pour classer le lanthane parmi les métaux magnétiques, comme son analogue le cérium. En traitant ce carbonate par l'acide chlorhydrique pur, j'ai obtenu une dissolution dont le pouvoir rotatoire magnétique était moindre que celui de l'eau. Il est donc probable que le pouvoir rotatoire magnétique des sels de lanthane est négatif; toutefois, comme je n'ai pas fait l'analyse de la dissolution, la chose n'est pas absolument certaine.

(1) L'existence de trois composés diamagnétiques dont le pouvoir rotatoire magnétique est négatif montre bien que, comme on l'a annoncé plus haut, page 140, il n'y a pas de relation simple entre la capacité diamagnétique des corps et leur pouvoir rotatoire magnétique.

Molybdène. — Le molybdène métallique qui m'a été remis par M. Debray est magnétique, et comme cette propriété se retrouve dans l'acide molybdique purifié par plusieurs distillations, elle ne saurait être attribuée à la présence de substances étrangères. Le molybdène doit donc être ajouté à la liste des métaux magnétiques. Les molybdates solubles que j'ai eus à ma disposition, ceux de soude et d'ammoniaque sont diamagnétiques; leur pouvoir rotatoire magnétique est positif, mais faible.

Aluminium. — M. Deville a rangé l'aluminium parmi les métaux faiblement magnétiques. L'analogie de l'aluminium et du fer a fait généralement considérer ce résultat comme très-probable. Cependant je n'ai pu trouver aucun composé de ce métal qui ne fût diamagnétique. L'alumine même, quand elle est pure, est repoussée par les électro-aimants. Je me suis procuré, en effet, au laboratoire de l'Ecole Normale du nitrate d'alumine bien pur et fortement diamagnétique, et j'en ai extrait par calcination de l'alumine anhydre, qui s'est trouvée aussi très-diamagnétique. J'ai déterminé d'ailleurs les pouvoirs rotatoires magnétiques de l'alun, du sulfate d'alumine, du chlorure d'aluminium, du chlorure double d'aluminium et de sodium, et les ai trouvés positifs. Ceux du chlorure et du chlorure double sont considérables.

Enfin j'ai profité des ressources que m'offraient les collections de chimie de l'Ecole Normale et de la Faculté des Sciences, pour soumettre à l'action du magnétisme les composés d'un certain nombre de métaux rares qui, depuis quelques années, ont été l'objet d'une étude nouvelle et approfondie. Ces expériences ont eu pour objets le zirconium, le glucinium, le lithium et le tungstène. Les échantillons de ces divers métaux, qui m'ont été remis par M. Debray, M. Troost ou M. Riche, ont tous paru, sauf un échantillon de glucinium, sensiblement attirés par les pôles de l'électro-aimant; mais tous leurs composés purs, particulièrement leurs

oxydes et leurs chlorures, sont incontestablement diamagnétiques, et tous ceux dont la solubilité ou l'état liquide m'a permis d'étudier l'action optique ont un pouvoir rotatoire magnétique positif.

Le magnésium s'est comporté de la même manière. Un morceau de magnésium distillé, qui m'avait été remis par M. Troost, m'a paru magnétique; mais la magnésie pure, que je me suis procurée en calcinant du nitrate pur et diamagnétique, est diamagnétique. Le pouvoir rotatoire magnétique de tous les sels magnésiens est négatif.

D'après ces expériences, il me paraît probable que l'aluminium, le zirconium, le glucinium, le lithium, le magnésium et le tungstène sont réellement diamagnétiques. On ne comprendrait guère, en effet, que des oxydes diamagnétiques pussent résulter de l'union de métaux magnétiques avec un gaz magnétique, l'oxygène. Toutefois nous savons encore si peu de chose sur la vraie cause du magnétisme, que je ne me crois pas autorisé, par cette seule considération, à me prononcer d'une manière absolue.

En résumé, toutes les substances diamagnétiques dans la composition desquelles il n'entre aucun métal magnétique, ont un pouvoir rotatoire positif; il n'en est pas de même des substances où il entre quelque métal magnétique, et, d'après l'ensemble des phénomènes observés jusqu'ici, on peut diviser les métaux magnétiques en trois classes, qui ont pour types le fer, le nickel et le manganèse. Le pouvoir rotatoire magnétique de tous les composés du fer, à l'exception des cyanoferrures où l'on sait que les propriétés du fer sont entièrement déguisées, est négatif; le pouvoir rotatoire magnétique de tous les composés du nickel est positif. A côté du fer, on doit placer le titane, le cérium, le lanthane et probablement aussi le chrome et l'uranium. A côté du nic-

kel, doivent se placer le cobalt et le molybdène. Le manganèse représente un type intermédiaire, le pouvoir rotatoire magnétique de ses composés étant tantôt positif, tantôt négatif; il est possible que le chrome et l'uranium se rangent à côté du manganèse plutôt qu'à côté du fer.

D'ailleurs aucune relation ne paraît exister entre le sens négatif ou positif du pouvoir rotatoire magnétique, et une propriété quelconque des métaux. Ce n'est pas la grandeur de la puissance magnétique qui détermine la répartition des métaux magnétiques dans les trois classes précédentes, puisque le fer et le nickel, les plus fortement magnétiques de tous les métaux, sont les types des deux classes opposées. Ce n'est pas non plus l'analogie chimique qui peut servir de règle. Si l'on voit sans étonnement le cobalt se ranger à côté du nickel, le chrome à côté du fer, le lanthane à côté du cérium, et le manganèse servir de transition entre les deux classes opposées, on est surpris de voir le titane ou l'aluminium s'éloigner complétement de l'étain ou du fer.

Une autre hypothèse sur la liaison des phénomènes m'a été suggérée par d'anciennes expériences de M. Plücker. On se rappelle que ce physicien avait obtenu des mélanges de corps magnétiques avec des corps diamagnétiques, qui pouvaient être repoussés par les pôles d'un électro-aimant de puissance donnée et attirés par les pôles d'un électro-aimant plus faible. Il en avait conclu que l'attraction magnétique variait avec l'intensité de l'électro-aimant suivant une autre loi que la répulsion diamagnétique (1). Je me suis demandé si quelque chose de semblable n'aurait pas lieu dans le cas des pouvoirs rotatoires magnétiques; si par exemple le pouvoir rotatoire magnétique des sels de nickel ne pourrait pas être positif pour une certaine grandeur de l'action ma-

---

(1) Plus tard, M. Plücker a reconnu l'inexactitude de cette interprétation de ses expériences.

gnétique, négatif pour une grandeur très-différente, et nul pour une grandeur intermédiaire. Il en pourrait être ainsi sans que le changement de signe eût lieu entre les limites des forces magnétiques ordinaires ; mais il est très-probable qu'entre ces limites on verrait au moins les sels de nickel s'écarter sensiblement de la loi générale de variation des pouvoirs rotatoires magnétiques. Pour le savoir, j'ai comparé, sous l'influence d'actions magnétiques très-différentes, la rotation produite par une dissolution de sulfate de nickel à la rotation produite par l'eau, et comme j'ai trouvé le rapport des deux rotations absolument invariable, j'ai dû abandonner mon hypothèse.



MÉMOIRE SUR LES VARIATIONS DE L'INDICE DE RÉFRACTION DE L'EAU A DIVERSES PRESSIONS;

Par M. J. JAMIN.

Les expériences que je vais rapporter ont eu pour but de mesurer les variations qu'éprouve l'indice de réfraction de l'eau quand on soumet ce liquide à des pressions différentes : elles ont été exécutées avec l'appareil d'interférences que j'ai décrit dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLII, page 482.

L'eau était enfermée dans deux tubes métalliques voisins AA', BB', *Pl. I, fig.* 1 et 2 ; ils avaient 1 mètre de longueur et ils étaient fermés par des glaces parallèles mastiquées contre leurs extrémités. L'un d'eux AA' avait deux tubulures A, A', toujours ouvertes dans l'air et restait conséquemment soumis à la pression de l'atmosphère. L'autre BB' était fermé : on y introduisait le liquide par un tube à robinet B', et on l'avait

relié par un conduit de plomb BD avec un manomètre à air libre ; ce conduit et la branche SD du manomètre étaient toujours pleins d'eau. Un robinet à trois voies D ouvrait et fermait à volonté les communications entre l'atmosphère, le manomètre et le tube BB'.

Pour faire varier la pression, on tournait le robinet D de manière à fermer le tube DT, à établir la communication entre BB' et le manomètre, et on faisait monter ou descendre le niveau R dans la branche ouverte, en ajoutant ou laissant écouler du mercure. Le sommet S ne variait pas sensiblement, puisque l'eau contenue dans l'espace SDBB' n'est pas sensiblement compressible, et les variations du niveau R que l'on mesurait avec un cathétomètre exprimaient les variations de pression.

Le système destiné à produire les franges se compose d'une première glace verticale M, très-épaisse, bien pure et à faces parallèles. Elle reçoit la lumière venue d'une lampe, et la décompose en deux faisceaux : le premier, qu'elle réfléchit à la surface antérieure et qu'elle envoie dans le tube BB'; le second, qui pénètre dans l'intérieur du verre, se réfléchit à sa surface postérieure et se dirige dans le second tube AA'.

Après avoir parcouru les deux colonnes d'eau, les deux systèmes de rayons traversent les lames d'un compensateur P, et rencontrent une deuxième glace N pareille à la première et parallèle à sa direction. Là chacun d'eux éprouve des réflexions inverses de celles qu'il avait subies d'abord, tous deux se superposent, redeviennent concordants si les colonnes d'eau sont identiques, ou bien ils ont une différence de marche déterminée par les vitesses inégales de la lumière dans les tubes, si ceux-ci sont à des pressions différentes; on reçoit ces rayons sur une lentille F qui porte un réticule de fils croisés et on les observe à travers un trou G très-fin placé au foyer.

Pour obtenir les franges et régler leur position initiale,

il est nécessaire qu'après avoir fixé une fois pour toutes la glace antérieure M, on puisse amener la seconde N à la direction qui lui convient par des mouvements très-lents. Elle repose à cet effet sur une plate.forme métallique qui tourne autour d'un axe vertical et que l'on fait mouvoir par une vis micrométrique K appliquée à l'extrémité d'une longue alidade HI. On règle l'axe de rotation par trois vis calantes qui supportent l'instrument.

Les franges que l'on vise du point G sont horizontales, elles se déplacent de haut en bas, ou de bas en haut quand on fait jouer la vis K, et elles sont d'autant plus larges que l'axe de rotation s'approche plus d'être vertical : on peut, en réglant cet axe, augmenter leur largeur autant qu'on le veut et même jusqu'à obtenir dans toute l'étendue du champ de vision des teintes plates toutes semblables à celles des lames minces cristallisées ; c'est dire que l'appareil prendra autant de sensibilité que l'on voudra lui en donner.

Si, les franges étant réglées, et l'une d'elles étant vue dans la direction du réticule des fils croisés, on vient à faire varier la pression dans le tube BB', on les voit se déplacer aussitôt, et l'appareil est tellement sensible, que l'on constate sans difficulté le changement survenu dans le phénomène optique par une augmentation moindre que 1 millimètre dans la pression. Mais à cause de cette sensibilité même, les actions perturbatrices les plus faibles viennent compliquer les expériences. Par exemple, la compression augmente la température du liquide, et pendant qu'il se refroidit ensuite, il se fait dans sa masse des courants qui déforment les franges au point de rendre les observations impossibles; mais on évite ces effets en enveloppant les tubes d'une auge pleine d'eau que l'on agite constamment et en attendant dix minutes avant de faire l'observation : ce temps est suffisant pour ramener les franges à leur forme et à leur fixité premières.

Dans toutes les expériences de ce genre, il faut pouvoir

mesurer le déplacement que les franges éprouvent par l'effet des variations de l'indice des substances traversées, et la méthode qui paraît la meilleure consiste à interposer dans le trajet de la lumière un appareil gradué qui peut lui-même déplacer les franges. C'est ce que l'on nomme un compensateur. Celui dont j'ai fait usage est extrêmement simple. Il se compose de deux lames de verre à faces parallèles, coupées dans un même morceau et recollées ensuite, mais de manière à faire entre elles un angle très-petit; chacune d'elles est traversée par un des rayons interférents, *fig.* 3. Si toutes deux sont également inclinées sur la ligne de propagation, elles produisent le même retard et ne déplacent pas les franges; mais si on les incline toutes deux à la fois, l'incidence sur l'une est i, elle est $i + \alpha$ sur l'autre, et les franges se déplacent d'une quantité progressive à mesure que l'angle i augmente. Ce système offre plusieurs avantages sur ceux que l'on a jusqu'à présent employés; le premier, c'est qu'il est extrêmement simple et que les glaces ont un mouvement commun; le second, c'est que plus l'angle des glaces est petit, plus il faut les incliner pour produire la même différence de marche, et plus la sensibilité est grande : ainsi dans mon appareil une frange correspondait à 2 degrés de rotation du système. En troisième lieu, les compensateurs formés de lames indépendantes n'ont pas la même sensibilité dans toutes leurs positions. Quand l'une d'elles est normale au rayon et que l'autre s'incline d'angles croissant de i à $2i$, à $3i$,...., les déplacements de franges sont d'abord petits, puis croissent rapidement. Dans l'appareil que je décris on a toujours à peu près la même variation de franges pour une même variation d'incidences. Enfin, comme les deux lames sont fort peu inclinées l'une sur l'autre, les rayons interférents sont déplacés l'un sur l'autre de quantités sensiblement égales et les positions réciproques qu'ils avaient à leur entrée ne sont point changées à la sortie. Les deux glaces avaient été fixées sur l'axe d'un go-

niomètre de Wollaston, et on les inclinait lentement au moyen de la vis de rappel de cet appareil.

On peut calculer la formule qui exprime le retard apporté par les lames dans la marche des deux rayons, mais je n'en ai pas fait usage; j'ai mieux aimé graduer ce compensateur empiriquement. Il fut installé une fois pour toutes à la portée de la main de l'observateur pendant qu'il regarde les franges. On le mit dans une position initiale quelconque, on fit marcher les lames jusqu'à obtenir un déplacement égal à deux franges et on nota la division correspondante, puis on ramena les franges à leur position initiale en déplaçant la glace M au moyen de l'alidade HI. On recommença ensuite successivement la même opération en faisant marcher deux franges à chaque fois, et on construisit sur un papier rayé une courbe dont les abscisses exprimaient les divisions du goniomètre, et les ordonnées les franges déplacées. Cette courbe se trouva très-régulière et fort près d'être une ligne droite.

L'appareil étant ainsi établi, il y a une cause d'erreur dont il faut encore nous préoccuper. Toute compression exercée dans le tube BB' augmentera sa longueur; par conséquent les deux colonnes liquides cesseront d'être égales aussitôt qu'elles seront inégalement pressées et la plus légère différence qui s'établira entre elles, ajoutera au déplacement des franges qui provient de la variation de densité, un autre déplacement perturbateur qu'il faut calculer ou éliminer. Mais il est facile de voir que les tubes ayant été couchés dans une auge pleine d'eau, les deux rayons lumineux ont à traverser, outre la longueur E des deux tubes, les deux colonnes e qui séparent les extrémités des tubes des parois de l'auge. Or cette longueur totale $E + 2e$ est constante ou au moins égale pour les deux rayons, et si l'eau étant comprimée dans BB' le tube s'allonge de α, l'espace extérieur $2e$ diminue de la même quantité α, et l'erreur est très-sensiblement détruite, car tout revient à avoir

remplacé une épaisseur α très-petite d'eau à la pression atmosphérique par une épaissseur égale d'eau comprimée.

Il ne reste plus maintenant qu'à faire les expériences. On partait d'une pression initiale quelconque que l'on prenait comme nulle et on réglait les franges; puis on augmentait la pression, ce qui les déplaçait, mais on les ramenait en faisant agir le compensateur; on notait sa rotation et au moyen de la courbe construite on déterminait le nombre des franges m qui correspondait à cette rotation. On faisait ensuite une autre série d'expériences en diminuant successivement la pression après l'avoir progressivement augmentée.

Voici maintenant les résultats des mesures : la première colonne des tableaux exprime les accroissements de pression; la deuxième le nombre des franges déplacées; la troisième est le quotient calculé du nombre des franges par la pression.

Eau distillée ordinaire.

PREMIÈRE SÉRIE.			DEUXIÈME SÉRIE.			TROISIÈME SÉRIE.		
P	m	$\frac{m}{P}$	P	m	$\frac{m}{P}$	P	m	$\frac{m}{P}$
m			m			mm		
0,00	0,0	″	0,00	0,0	″	0,00	0,0	″
174,18	6,0	0,0337	128,08	4,4	0,0343	31,66	1,1	0,0347
279,16	9,6	0,0351	287,24	10,3	0,0358	80,85	2,6	0,0321
346,16	12,1	0,0350	317,80	10,5	0,0331	140,68	4,9	0,0348
459,76	15,9	0,0346	462,20	15,9	0,0344	249,92	8,7	0,0348
556,76	19,4	0,0349	503,30	17,5	0,0348	449,68	15,8	0,0351
652,74	23,0	0,0352	589,28	20,6	0,0350	595,34	21,1	0,0354
665,68	23,1	0,0347	621,00	21,7	0,0350	692,30	24,7	0,0357
		0,0348			0,0347			0,0348

Moyenne..... $\frac{m}{P} = 0,0348.$

Eau distillée privée d'air.

PREMIÈRE SÉRIE.			DEUXIÈME SÉRIE.			TROISIÈME SÉRIE.			QUATRIEME SÉRIE.		
P	m	$\frac{m}{P}$	P	m	$\frac{m}{P}$	P	m	$\frac{m}{P}$	P	m	$\frac{m}{P}$
m			m			m			m		
0,00	0,0		0,00	0,0	″	0,00	0,0	″	0,00	0,0	″
99,50	3,6	0,0362	90,64	3,3	0,0364	55,38	1,9	0,0343	179,76	6,3	0,0343
197,80	7,0	0,0358	190,32	7,0	0,0368	121,62	4,2	0,0346	239,60	8,5	0,0355
304,81	10,5	0,0344	287,38	10,4	0,0362	223,00	7,9	0,0354	322,70	11,6	0,0360
392,44	14,0	0,0357	386,18	13,6	0,0352	363,20	13,1	0,0361	497,72	17,6	0,0362
486,78	17,4	0,0359	483,46	17,1	0,0352	446,70	16,4	0,0351	606,68	21,3	0,0351
587,96	21,3	0,0363	579,76	20,4	0,0352	588,84	20,7	0,0352	735,40	27,0	0,0367
689,26	24,9	0,0361	681,40	24,2	0,0352	″	″	″	″	″	″
792,86	28,6	0,0361	″	″	″	″	″	″	″	″	″
		0,0358			0,0358			0,0351			0,0356

Moyenne..... $\frac{m}{P} = 0,0356.$

Soit n l'indice de l'eau sous la pression 760 de l'atmosphère, n' l'indice pour une pression supérieure $760 + P$, on a l'équation

$$En' - En = m\lambda, \quad n' = n + \frac{m\lambda}{E},$$

donc

$$n'^2 - 1 = n^2 - 1 + \frac{2m\lambda}{E} n.$$

Si l'on admet la loi des puissances réfractives on devra avoir, en représentant par d' et d les densités de l'eau dans les deux cas

$$n'^2 - 1 = \frac{d'}{d}(n^2 - 1);$$

mais $d' = d(1 + \mu P)$, en représentant par μ le coefficient de compressibilité de l'eau pour un millimètre de pression, et on a

$$n'^2 - 1 = n^2 - 1 + \mu P(n^2 - 1).$$

On peut égaler cette expression de $n'^2 - 1$ à celle qui est fournie par l'expérience et on en déduit

$$\mu P(n^2 - 1) = \frac{2m\lambda}{E} n,$$

$$\mu = \frac{m}{P} \frac{2\lambda}{E} \frac{n}{n^2 - 1};$$

et en multipliant cette valeur de μ par 760 on aura le coefficient de compressibilité de l'eau par atmosphère, on trouve

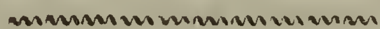
$$\frac{m}{P} = 0,0348, \quad \mu 760 = 0,0000500,$$

$$\frac{m}{P} = 0,00356, \quad \mu 760 = 0,0000511.$$

Or M. Grassi a trouvé pour le coefficient de compressibilité de l'eau la valeur 0,000504 à la température de zéro; ce

nombre est, comme on le voit, très-sensiblement le même que le résultat déduit des mesures optiques.

On arrive donc à cette conséquence inattendue que la loi du pouvoir réfringent s'applique à l'eau pendant qu'on la comprime, et la concordance est telle, que l'on peut employer le phénomène optique à la mesure du coefficient de compressibilité de l'eau. Si cette concordance se justifiait pour les autres liquides, on aurait un procédé extrêmement simple et particulièrement sensible pour mesurer la compressibilité sans avoir à tenir compte du changement de volume des vases.



MÉMOIRE SUR L'INDICE DE RÉFRACTION DE LA VAPEUR D'EAU;

Par M. J. JAMIN.



Au moment où Laplace fit connaître les formules qui expriment la réfraction atmosphérique, il sentit la nécessité d'y faire entrer comme élément essentiel la réfraction de la vapeur d'eau, et comme elle n'avait pas été expérimentalement observée, il admit qu'elle pouvait se calculer par la loi du pouvoir réfringent, c'est-à-dire que $\frac{n^2-1}{d}$ étant constant pour l'eau quel que soit son état physique, il suffisait de le connaître sur l'eau liquide pour avoir sa valeur sur l'eau à l'état de vapeur et en conclure ensuite l'indice spécial de l'air atmosphérique dans toutes les circonstances de pression, de température et d'état hygrométrique possibles. C'était admettre une loi qui n'avait pas été justifiée d'une manière exacte : aussi Laplace recommanda aux physiciens l'étude de cette question. M. Biot fit à ce sujet un nombre considérable d'observations; il étudiait l'indice de l'air par la méthode du prisme à gaz, il prenait cet air à une température élevée et aussi

près que possible de l'état hygrométrique maximum ; mais ne pouvant constater aucune différence entre la réfraction dans l'air sec et dans l'air humide, il admit que le coefficient de réfraction déjà déterminé pour l'air sec était aussi celui de l'air humide, en d'autres termes que la vapeur d'eau et l'air réfractent également la lumière.

Petit et Arago ont ensuite étudié spécialement les pouvoirs réfringents des corps pris à l'état liquide ou à l'état gazeux, et en les comparant, ils ont reconnu qu'ils n'étaient jamais égaux, mais toujours plus petits dans les vapeurs que dans les liquides qui les forment. Leurs résultats n'ont été qu'énoncés, le travail qu'ils avaient commencé n'a pas été terminé, ou au moins n'a pas été publié, et nous ne connaissons même pas la méthode expérimentale que ces physiciens avaient suivie. Si l'on admet comme général le résultat qu'ils ont annoncé, il faudrait conclure que l'indice de la vapeur d'eau est plus faible que ne l'indique la loi des pouvoirs réfringents, cela ne le fait pas connaître. Depuis cette époque, Dulong a exécuté un travail très-précieux sur les réfractions des gaz, mais il n'a pas compris la vapeur d'eau parmi les corps qu'il a examinés.

Ainsi, d'une part on admet que l'indice de l'eau en vapeur peut se déduire avec exactitude d'une loi que l'on a reconnue peu précise, de l'autre on n'a pas pu trouver sa valeur expérimentalement : on ne sait donc rien de précis sur ce sujet. Ayant à ma disposition un appareil d'interférences très-délicat, j'ai pu reprendre cette question et obtenir une mesure de la réfraction de l'eau en vapeur. On pourra mieux juger, par les résultats auxquels j'arrive, des influences optiques que l'eau exerce dans l'atmosphère.

Représentons par k l'indice de réfraction absolue de l'air sec à la température de zéro et sous la pression de 760^{mm}. A une autre température t, et sous la pression de $H - \alpha$, k se changera en k', et comme le pouvoir réfringent doit

rester constant, on aura la relation

$$\frac{k^2 - 1}{d} = \frac{k'^2 - 1}{d'},$$

d et d' représentant les densités de l'air dans les deux cas ; on sait d'un autre côté que

$$d' = \frac{d(H - \alpha)}{(1 + at)760},$$

donc

$$(1) \qquad k'^2 - 1 = \frac{(k^2 - 1)(H - \alpha)}{(1 + at)760}.$$

Si, la température restant la même, la pression devenait égale à H, l'indice deviendrait k'', et l'on aurait de même

$$(2) \qquad k''^2 - 1 = \frac{(k^2 - 1)H}{(1 + at)760}.$$

La vapeur d'eau a, d'un autre, côté un pouvoir réfringent inconnu, mais nous sommes autorisés à penser qu'il reste constant à toute température et à toute pression. C'est là une hypothèse, il est vrai ; mais, comme nous n'aurons pas dans ce qui va suivre à faire varier beaucoup la température et la pression, la supposition que nous faisons ne pourra s'éloigner beaucoup de la vérité. Nous admettrons donc que si x' et x'' sont les indices de la vapeur d'eau à des températures t et t', sous des pressions α et α', les puissances réfractives seront proportionnelles aux densités δ et δ' et que l'on aura

$$\frac{x'^2 - 1}{\delta} = \frac{x''^2 - 1}{\delta'}:$$

or

$$\delta = \frac{(0,81)\alpha}{(1 + at)760}, \quad \delta' = \frac{(0,81)\alpha'}{(1 + at')760};$$

donc

$$\frac{x'^2 - 1}{\alpha}(1 + at)760 = \frac{x''^2 - 1}{\alpha'}(1 + at')760.$$

Les deux membres de cette équation représentent une quantité constante, quelles que soient les valeurs de α et de t. Supposons par exemple que α' soit égal à 760, t' à o degré et désignons par x l'indice correspondant, on posera

$$\frac{x'^2 - 1}{\alpha}(1 + at)\,760 = (x^2 - 1),$$

x représente l'indice que prendrait la vapeur à la température de zéro et sous la pression 760, si elle pouvait exister à l'état gazeux dans ce cas, c'est ce que nous nommerons l'indice normal de cette vapeur; c'est une constante qui n'a aucune signification physique, mais qui servira à calculer l'indice x', correspondant à une température t et à une pression quelconque α par la formule

$$(3) \qquad x'^2 - 1 = \frac{(x^2 - 1)\alpha}{(1 + at)\,760}.$$

Cela posé, prenons de l'air à une pression H, contenant de la vapeur à une pression α et de l'air sec à la pression $(H - \alpha)$, l'indice de ce mélange sera N' et sa puissance réfractive sera égale, d'après la loi connue, à la somme des puissances réfractives $x'^2 - 1$ et $k'^2 - 1$ de ses éléments

$$(4) \qquad N'^2 - 1 = (x'^2 - 1) + (k'^2 - 1).$$

Voici maintenant le plan des expériences qui suivront. Nous placerons l'un contre l'autre deux tubes fermés, nous les remplirons d'abord d'air sec à la température t et sous la pression H dont l'indice est k'', puis nous ferons passer dans chacun de ces tubes deux rayons capables d'interférer, et nous fixerons le centre des franges sur le réticule d'une lunette disposée pour les voir. Après quoi nous enlèverons l'air sec de l'un des tubes, nous le remplacerons par de l'air humide contenant la vapeur à la force élastique α et l'air sec à une pression $H - \alpha$; l'indice deviendra N', et s'il a changé par la substitution de la vapeur à une portion de l'air sec, on verra un déplacement des franges. Le sens de ce dépla-

cement montrera si l'indice a augmenté ou diminué. Admettons que ce déplacement puisse être observé ; soit m le nombre des franges déplacées, V' la vitesse de la lumière dans le tube humide, v'' dans le tube sec, v dans l'air extérieur et E la longueur commune des tubes, le retard mesuré dans l'air est $m\lambda$, et l'on a

$$\frac{E}{V'} - \frac{E}{v''} = \frac{m\lambda}{v};$$

m sera positif ou négatif suivant le sens du mouvement des franges. Comme il est bien certain que m sera très-petit, on ne commettra aucune erreur sensible en admettant que la vitesse v soit égale à v'', et l'on aura, en multipliant par la vitesse de la lumière dans le vide,

$$EN' - Ek'' = m\lambda k'',$$

$$N' = k''\left(1 + \frac{m\lambda}{E}\right),$$

$$N'^2 - 1 = k''^2\left(1 + \frac{2m\lambda}{E}\right) - 1 = k''^2 - 1 + \frac{2m\lambda}{E}k''^2.$$

Nous avons maintenant deux valeurs de $N'^2 - 1$, l'une donnée par la théorie dans l'équation (4), l'autre fournie par l'expérience dans la relation précédente et en les égalant :

$$x'^2 - 1 + k'^2 - 1 = k''^2 - 1 + \frac{2m\lambda}{E}k''^2.$$

Remplaçons $k'^2 - 1$, $k''^2 - 1$, $x'^2 - 1$, tirées des équations (1), (2), (3), par leurs valeurs et nous trouvons :

$$\frac{(x^2-1)\alpha}{(1+at)\,760} + \frac{(k^2-1)(H-\alpha)}{(1+at)\,760}$$
$$= \frac{(k^2-1)H}{(1+at)\,760} + \frac{2m\lambda}{E}k''^2,$$

et enfin

$$(5) \qquad \frac{x^2-1}{760} = \frac{k^2-1}{760} + \frac{2m\lambda}{\alpha E}k''^2(1+at).$$

Le premier membre représente le pouvoir réfringent normal de la vapeur d'eau, il doit être constant ; le second membre se compose de $\frac{k^2 - 1}{760}$, le pouvoir réfringent de l'air sec qui est également constant et qui de plus est connu, et d'un terme $\frac{2m\lambda}{\alpha E} k''^2(1 + at)$ que l'expérience déterminera quand on connaîtra la force élastique α de la vapeur, le nombre des franges déplacées m, la longueur des tubes E et la température t. Quant à λ, c'est la longueur d'onde de la lumière dont on fera usage. Ce terme contient un autre facteur k''^2, il est égal à l'unité augmentée d'une fraction très-petite et qui n'aura pas d'influence ; on pourra donc remplacer k''^2 par k^2, ce qui donnera

$$(6) \qquad x^2 - 1 = k^2 - 1 + \frac{2m\lambda}{\alpha E} k^2(1 + at)\,760,$$

$$x^2 = k^2 \left[1 + \frac{2m\lambda}{\alpha E}(1 + at)\,760\right],$$

$$(7) \qquad \frac{x}{k} = \left[1 + \frac{m\lambda}{\alpha E}(1 + at)\,760\right].$$

On pourra ainsi calculer l'indice de la vapeur rapporté à celui de l'air, ou, en remplaçant k par sa valeur connue, déterminer l'indice absolu de la vapeur d'eau supposée ramenée à 0 degré, et à la pression de 760 millimètres :

$$(8) \qquad x = 1{,}000294 \left[1 + \frac{m\lambda}{\alpha E}(1 + at)\,760\right].$$

Il me reste maintenant à décrire les appareils que j'ai employés.

Je fis préparer deux tubes de zinc de 8 centimètres de diamètre et de 4 mètres de longueur ; ils portaient à leur extrémité des tubulures servant à la manipulation des gaz, et je les avais fermés avec des glaces bien pures, mastiquées sur leurs bords. Le tout était posé sur des appuis fixés contre un mur dans une situation horizontale. Un peu avant l'extrémité antérieure, on avait placé la première glace M, *Pl. I*, *fig.* 4, qui était fort épaisse, on l'éclairait avec une

lampe dont la lumière était rendue parallèle par une lentille, et l'on obtenait deux rayons, l'un réfléchi à la première surface, il traversait le tube AA'; l'autre réfléchi à la deuxième se propageait dans BB'. Ces deux faisceaux après leur sortie du tube venaient tomber sur une deuxième glace N parallèle à la première, éprouvaient des réflexions inverses et se superposaient. On les observait avec une lunette et l'on voyait de très-belles franges extrêmement larges, on pouvait même les agrandir au point d'obtenir des teintes uniformes dans l'étendue tout entière du champ; mais il est préférable de ne pas les dilater autant. On faisait varier à volonté l'inclinaison de la lame N qui était portée sur un cercle divisé et on fixait le milieu d'une des franges centrales sur le fil du réticule.

L'appareil étant d'une grande longueur, il éprouve des oscillations, mais elles ne sont très-étendues que si l'on marche dans le voisinage où si l'on appuie brusquement sur les supports; quant aux mouvements qui se font à distance, ils n'ont aucun effet sensible. Il faut toutefois attendre plusieurs jours après avoir monté l'appareil avant de s'en servir, car il éprouve dans les premiers moments des tassements lents, qu'on doit laisser accomplir. Quelquefois pourtant, quand des craquements s'entendent dans la salle, il y a des déplacements brusques et persistants. Enfin je dois dire que j'avais commis une faute grave en fixant ces tubes contre le mur, car l'air de la salle se chauffe par la présence de l'expérimentateur et d'une lampe, et comme le mur se trouve plus froid, les deux tubes s'échauffent inégalement. La perturbation qui en résulte est heureusement très-lente et marche régulièrement; on peut la diminuer en enveloppant les tubes avec des linges, mais on ne la détruit pas. Il est bien entendu qu'il ne faut pas faire de feu dans le laboratoire, ni ouvrir brusquement les fenêtres.

Avant d'arriver sur la lame N, les rayons interférents traversaient un compensateur L : c'est celui que j'ai décrit

dans mon Mémoire sur les variations de l'indice de l'eau quand la pression change (*Annales de Chimie et de Physique*, tome LII, page 166); il avait été gradué d'avance, et l'on avait construit la courbe dont les abscisses expriment la position de l'alidade du compensateur et les ordonnées les retards occasionnés par les lames compensatrices. Les franges étant très-larges, on appréciait aisément un déplacement égal à un centième de leur largeur, ce qui correspondait à un mouvement angulaire de 1 minute sur le compensateur. C'est à peu près la limite de précision qu'il est possible d'atteindre, elle suffit; et quand même on pourrait la reculer, cela ne servirait à rien, car les mouvements de l'appareil et toutes les causes perturbatrices amènent des erreurs beaucoup plus grandes.

Il faut maintenant pouvoir introduire dans les tubes de l'air alternativement sec et mouillé. Pour y parvenir, on puisait le gaz par la tubulure inférieure *c* d'une grande éprouvette étranglée C; elle était remplie de ponce sulfurique et l'air qui la traversait commençait à s'y dessécher; il arrivait ensuite dans deux tubes en U qui avaient chacun 60 centimètres de longueur. Évidemment le gaz tamisé dans ces appareils était entièrement dépourvu d'eau. Il arrivait alors dans le tube A, circulait de A en A' et sortait par l'ouverture A'. Il entrait alors par un tube vertical jusqu'au fond d'une très-longue et très-large éprouvette remplie de pierre ponce calcinée avec soin et mouillée d'eau distillée; là il se saturait de vapeur, puis il pénétrait dans le tube B'B, et sortait par B pour entrer dans un aspirateur K, qui déterminait la circulation de gaz que nous venons de décrire. On pouvait ensuite changer le sens du mouvement, faire entrer l'air par le tube BB' et sortir par le tube AA'. Alors les déplacements de franges étaient inverses.

Non-seulement il convenait de comparer l'air sec à l'air saturé d'humidité, mais il fallait encore répéter les mêmes expériences à des états hygrométriques divers et connus.

J'ai employé le procédé qui a servi à M. Regnault pour la graduation de l'hygromètre de Saussure.

M. Regnault prépara des mélanges bien définis d'acide sulfurique et d'eau, SO^3, 18 HO; SO^3, 12 HO; SO^3, 10 HO; il chercha ensuite les forces élastiques des vapeurs fournies par ces dissolutions entre les limites des températures de l'atmosphère et il en publia les tables. J'avais ainsi, en mettant ces dissolutions dans l'éprouvette D au lieu d'eau pure, un moyen d'introduire dans l'air de l'un des tubes une quantité de vapeur plus ou moins grande et à une force élastique connue. L'éprouvette contenait un thermomètre qui mesurait la température, et les tables de M. Regnault faisaient connaître à chaque moment la force élastique α de la vapeur formée.

Voici comment les expériences étaient conduites. On dirigeait le courant d'air de manière à sécher le tube postérieur AA' et à mouiller le gaz dans la partie antérieure BB'; les franges se fixaient quand la dessiccation d'une part et la saturation de l'autre étaient complètes, ce qui arrivait après quatre ou six retournements de l'aspirateur. Alors on arrêtait le mouvement du gaz et on amenait les franges au centre de visée en inclinant convenablement les lames de compensation : soit a la division marquée par l'alidade. Alors on changeait le sens du courant gazeux, les tubes échangeaient leurs conditions premières, et après le même nombre de retournements de l'aspirateur qui duraient le même temps, on ramenait de nouveau les franges : l'alidade marquait b. On recommençait ensuite les mêmes mouvements et les mêmes observations, et on trouvait successivement les positions a, b, a, b du compensateur.

Cela devrait avoir lieu si l'appareil n'éprouvait aucune perturbation, mais j'ai déjà dit que l'échauffement inégal des deux tubes, pendant la durée des expériences, occasionnait un déplacement continu des franges. Aussi on trouvait des valeurs de a et b progressivement croissantes,

a, b, a', b', etc. Mais comme les durées de chaque manipulation étaient égales, on comparait chaque observation à la moyenne de celles qui l'avaient précédée et suivie, b à $\frac{a+a'}{2}$, a' à $\frac{b+b'}{2}$, etc., c'est la méthode de croisement des expériences, telle que la pratiquait Coulomb dans ses recherches sur l'électricité. Cette réduction faite, il restait à connaître la différence de marche de la lumière entre les deux tubes secs ou humides. Pour y parvenir, on cherchait sur la courbe de graduation du compensateur le nombre de franges correspondant à la division b, puis à $\frac{a+a'}{2}$, etc., et la différence entre ces nombres était le nombre de franges m; $m\lambda$ exprimait la variation de phase, ou le retard de marche que l'on obtiendrait entre l'air sec et l'air humide si la longueur des tubes était double et égale à 8 mètres.

Le sens des déplacements du phénomène optique montra clairement que l'indice N' de l'air humide est plus petit que l'indice k'' de l'air sec; le nombre des franges m variait de six à huit suivant les températures. L'influence de la vapeur est donc bien manifeste, son effet peut se mesurer avec beaucoup de précision et il devient possible de calculer, au moyen des formules précédemment établies, les puissances réfractives ou le pouvoir réfringent de la vapeur d'eau. Je vais transcrire maintenant toutes les expériences que j'ai faites; en tête de chaque série se trouve l'indication de la dissolution au milieu de laquelle l'air puisait sa vapeur; la première colonne comprend les positions moyennes du compensateur quand l'air du tube antérieur est sec ou humide; la seconde, le nombre des franges qui correspondent à ces positions sur la courbe de graduation; la troisième, leur différence m; et la valeur calculée $\frac{m}{\alpha}(1+at)$ doit être constante quelles que soient la température t et la force élastique α de la vapeur.

EAU PURE.

Première série. — L'aspirateur est vidé quatre fois entre chaque opération.

Tube antérieur humide.	Tube antérieur sec.	Franges mesurées sur la courbe.		Différence m.	t	α	$\frac{m}{\alpha}$
−1°,50′	+4°,40′	8,00	14,97	6,37	13°,0	11,16	0,624
−1,30	+4,50	8,35	15,15	6,80	13,0	11,16	0,609
−1,10	+5,1	8,70	15,35	6,65	13,0	11,16	0,596
−1,6	+5,12	8,77	15,55	6,78	13,0	11,16	0,608

$$\frac{m}{\alpha} = 0,609; \qquad \frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,638.$$

Deuxième série. — L'aspirateur est vidé huit fois.

+0°,30′	+7°,28′	10,45	18,16	7,71	14°,6	12,38	0,625
+0,58	+8,35	10,95	19,45	8,50	15,0	12,70	0,669
+1,25	+9,2	11,45	20,00	8,55	15,0	12,70	0,673
+1,58	+9,30	12,04	20,55	8,51	15,0	12,70	0,670

$$\frac{m}{\alpha} = 0,659; \qquad \frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,695.$$

Troisième série. — L'aspirateur est vidé huit fois.

−3°,10′	+4°,30′	6,60	14,85	8,25	15°,8	13,37	0,617
−2,10	+5,20	7,65	15,65	8,10	15,8	13,37	0,606
−1,17	+6,10	8,60	16,75	8,15	15,8	13,37	0,610

$$\frac{m}{\alpha} = 0,611; \qquad \frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,646.$$

Résumé...
$$\frac{m}{\alpha}(1 + at) = \left\{\begin{matrix} 0,638 \\ 0,695 \\ 0,646 \end{matrix}\right\} = 0,660.$$

Première solution d'acide sulfurique et d'eau (SO^3, 18 HO).

QUATRIÈME SÉRIE. — On vide quatre fois l'aspirateur.

TUBE ANTÉRIEUR humide.	TUBE ANTÉRIEUR sec.	FRANGES MESURÉES sur la courbe.		DIFFÉRENCE m.	t	α	$\frac{m}{\alpha}$
−5°,5′	+0°,40′	4,56	10,65	6,09	13°,5	9,78	0,623
−4,2	+1,25	5,70	11,45	5,75	"	"	0,588
−2,30	+2,30	7,30	12,60	5,30	"	"	0,542
−2,00	+3,15	7,82	13,45	5,63	"	"	0,576

$$\frac{m}{\alpha} = 0,582\,; \qquad \frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,611.$$

CINQUIÈME SÉRIE. — On vide l'aspirateur huit fois.

−1°,5′	+4°,40′	8,30	15,0	6,20	14°,0	9,99	0,621

$$\frac{m}{\alpha} = 0,621\,; \qquad \frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,653.$$

SIXIÈME SÉRIE. — On vide l'aspirateur huit fois.

−5°,38′	+0°,45′	4,00	10,75	7,75	15°,0	10,64	0,635
−5,15	+1,25	4,40	11,45	7,05	"	"	0,663
−4,38	+2,5	5,05	12,15	7,10	"	"	0,666

$$\frac{m}{\alpha} = 0,655\,; \qquad \frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,691.$$

Résumé... $\frac{m}{\alpha}(1 + at) = \left\{\begin{matrix} 0,611 \\ 0,653 \\ 0,691 \end{matrix}\right\} = 0,655.$

Deuxième solution d'acide sulfurique et d'eau ($SO^3, 12\,HO$).

Septième série. — On vide quatre fois l'aspirateur.

Tube antérieur humide.	Tube antérieur sec.	Franges mesurées sur la courbe.		Différence m.	t	α	$\frac{m}{\alpha}$
−3°,50′	+1°,35′	5,90	11,65	5,75	14°,3	8,59	0,669
−3,30	+1,45	6,25	11,80	5,55	"	"	0,645
−3,10	+1,55	6,60	12,00	5,40	"	"	0,629
−2,45	+2,5	7,05	12,15	5,10	"	"	0,594
−2,20	+2,25	7,48	12,55	5,07	"	"	0,592
−2,10	+2,45	7,65	12,90	5,24	"	"	0,612

$$\frac{m}{\alpha} = 0,623; \qquad \frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,655.$$

Troisième solution d'acide sulfurique et d'eau ($SO^3, 10\,HO$).

Huitième série. — On vide quatre fois l'aspirateur.

−0°,5′	+2°,37′	9,85	13,85	4,00	13°,0	7,01	0,571
−0,25	+3,45	9,50	14,00	4,50	14,3	7,15	0,629
−0,45	+3,48	9,15	14,05	4,90	14,6	7,28	0,673

$$\frac{m}{\alpha} = 0,624; \qquad \frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,657.$$

Neuvième série. — On vide huit fois l'aspirateur.

−5°,00′	−0°,30′	4,55	3,40	4,75	12°,6	6,84	0,695
−5,15	−1,5	4,40	8,75	4,35	12,8	6,85	0,620
−5,30	−1,18	4,14	8,40	4,26	13,3	7,15	0,596
−6,00	−2,2	3,50	7,80	4,30	13,5	7,24	0,594

$$\frac{m}{\alpha} = 0,626; \qquad \frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,656.$$

$$\text{Résumé}\ldots \quad \frac{m}{\alpha} = \left\{ \begin{matrix} 0,657 \\ 0,656 \end{matrix} \right\} = 656.$$

Quatrième solution d'acide sulfurique et d'eau (SO^3,8HO).

DIXIÈME SÉRIE. — On vide l'aspirateur huit fois.

TUBE ANTÉRIEUR humide.	TUBE ANTÉRIEUR sec	FRANGES MESURÉES sur la courbe.		DIFFÉRENCE m.	t	α	$\frac{m}{\alpha}$
−6°,00′	−2°,50′	3°,60′	6°,95′	3,35	13°,6	5,66	0,566
−6,00	−2,40	3,60	7,15	3,55	"	"	0,599
−6,15	−2,30	3,35	7,30	3,95	"	"	0,699
−6,30	−2,45	3,10	7,00	3,90	"	"	0,688

$$\frac{m}{\alpha} = 0,638; \qquad \frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,670.$$

ONZIÈME SÉRIE. — On vide l'aspirateur huit fois.

−6°,10′	−2°,50′	3°,40′	6°,95′	3,55	13°,6	5,66	0,627
−5,50	−2,45	3,80	7,05	3,25	"	"	0,575
−5,45	−2,40	3,87	7,12	3,25	"	"	0,575

$$\frac{m}{\alpha} = 0,592; \qquad \frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,621.$$

$$\text{Résumé} \;.\,.\; \frac{m}{\alpha}(1 + at) = \left\{\begin{matrix} 0,670 \\ 0,621 \end{matrix}\right\} = 0,645.$$

J'ai fait encore d'autres expériences avec des solutions plus concentrées d'acide sulfurique; elles sont moins précises, car, dans ce cas, la force élastique devient très-petite; son influence est encore très-visible, même avec (SO^3, 2HO) mais on ne peut plus la mesurer exactement; elle est de l'ordre des perturbations de l'appareil.

Nous avons vu théoriquement que le pouvoir réfringent de la vapeur devant être constant, il fallait que la quantité $\frac{m}{\alpha}(1 + at)$ fût lui-même constant quels que soient α et t. Les

expériences précédentes justifient parfaitement cette conséquence, comme on en pourra juger par le tableau suivant, dans lequel sont résumés les résultats fournis par toutes les solutions dont on a fait usage.

	$\frac{m}{\alpha}(1 + at)$.
Eau pure....	0,660
SO^3 18 HO.....	0,655
SO^3 12 HO. ...	0,655
SO^3 10 HO. ...	0,656
SO^3 8 HO,.....	0,645
Moyenne...	0,654

Les expériences précédentes se résument toutes dans ce nombre unique dont nous allons déduire la puissance réfractive et l'indice de réfraction de la vapeur d'eau.

On a en effet la formule

$$x^2 - 1 = k^2 - 1 + \frac{2m\lambda}{\alpha E}(1 + at)\,760.$$

En se rappelant que le nombre m doit être pris négativement, que $\frac{m}{\alpha}(1 + at)$ est égal à 0,654, on trouve

$$x^2 - 1 = k^2 - 1 - 0{,}00068504,$$

et si l'on remplace $k^2 - 1$ par sa valeur connue 0,000589,

$$x^2 - 1 = 0{,}000521.$$

Une fois qu'on a $x^2 - 1$, on tire

$$x = 1{,}000261.$$

Il est maintenant démontré que l'indice de la vapeur d'eau est, à pression égale, plus petit que celui de l'air. On en a de plus une valeur exacte qui va permettre de savoir si le pouvoir réfringent de la vapeur peut se calculer théoriquement.

On a admis que le pouvoir réfringent d'un corps reste

constant quel que soit son état physique et qu'il est le même à l'état liquide ou à l'état gazeux; nous allons chercher si cette hypothèse est vérifiée pour le cas de l'eau. Il faut pour cela chercher le pouvoir réfringent absolu $\frac{x'^2 - 1}{p}$, de la vapeur à une température t et à une pression α, p représentant la densité de la vapeur par rapport à l'eau, ou le poids de l'unité de volume. On sait que l'on a d'une part

$$p = \frac{(0,001293)(0,622)\alpha}{(1 + at)\,760},$$

et de l'autre

$$x'^2 - 1 = \frac{(x^2 - 1)\alpha}{(1 + at)\,760},$$

donc

$$\frac{x'^2 - 1}{p} = \frac{x^2 - 1}{(0,001293)(0,622)}.$$

Pour l'eau à l'état liquide, l'indice de réfraction est E; le pouvoir réfringent est $\frac{E^2 - 1}{1}$ et l'on devrait pouvoir poser l'équation

$$x^2 - 1 = (E^2 - 1)(0,001293)(0,622).$$

En prenant 1,333 pour l'indice de l'eau et calculant $x^2 - 1$ on trouve

$$x^2 - 1 = 0,000625,$$

nombre plus fort que celui qui est donné par l'expérience; on ne peut donc pas admettre que le pouvoir réfringent se maintienne constant quand l'eau passe de l'état liquide à l'état gazeux.

On a un second moyen de calculer théoriquement le pouvoir réfringent de la vapeur d'eau, en se rappelant qu'elle est composée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène. Désignons par H et O les indices de ces gaz, il

faudra que l'on ait

$$\frac{O^2-1}{p_1}y_1+\frac{H^2-1}{p_2}y_2=\frac{x^2-1}{p},$$

y_1 et y_2 représentent les proportions pondérales des deux gaz dans un poids égal à l'unité de la combinaison; or p_1 et p_2 étant les poids de volumes égaux des deux gaz, p_1+2p_2 est le poids de la combinaison formée, et les quantités y_1, y_2 et p sont

$$y_1=\frac{p_1}{p_1+2p_2}, \quad y_2=\frac{2p_2}{p_1+2p_2}, \quad p=\frac{p_1+2p_2}{2}.$$

On a donc

$$\frac{(O^2-1)}{p_1}\,\frac{p_1}{p_1+2p_2}+\frac{(H^2-1)}{p_2}\,\frac{2p_2}{p_1+2p_2}=\frac{2(x^2-1)}{p_1+2p_2}$$

ou

$$\frac{O^2-1}{2}+(H^2-1)=x^2-1.$$

En calculant x^2-1 d'après cette équation après avoir remplacé O et H par les valeurs connues de l'indice des deux gaz, on trouve

$$x^2-1=0,00549.$$

En résumé, si on cherche la puissance réfractive de la vapeur à 0 degré et sous la pression de 760^{mm}, 1° en supposant que le pouvoir réfringent reste constant pour l'eau liquide ou gazeuse; 2° d'après l'hypothèse que le pouvoir réfringent du composé est égal à ceux des éléments multipliés par leurs proportions pondérales; 3° par l'expérience directe, on est conduit aux valeurs de x^2-1 :

1°. 0,000625,
2°. 0,000549,
3°. 0,000521.

La puissance réfractive vraie est donc plus petite que celle que l'on calcule.

Il n'y a plus maintenant qu'une seule question à examiner, c'est celle de savoir si la présence de la vapeur d'eau dans l'air en diminue assez la réfraction pour que l'on doive tenir compte de l'humidité dans les calculs astronomiques. Nous allons étudier le cas où l'air serait saturé, c'est-à-dire celui où l'action de la vapeur serait le plus considérable.

On a démontré la formule

$$N' = k''\left(1 + \frac{m\lambda}{E}\right),$$

et d'autre part on a trouvé

$$-\frac{m}{\alpha}(1 + at) = 0,654;$$

en remplaçant m par sa valeur, on a

$$k'' - N' = \frac{0,654.\alpha\lambda}{(1 + at)\,E}\,k''.$$

En calculant d'après cette équation la différence entre l'indice de l'air sec k'' et celui de l'air saturé N' aux températures 0^0, 10^0, 20^0, 30^0, etc., nous trouvons

Températures.	0^0	10^0	20^0
$k'' - N'$....	0,000000208	0,000000398	0,000000726
Températures.	30^0	40^0	50^0
$k'' - N'$....	0,000001265	0,000002111	0,000003382

et l'on voit que si la vapeur diminue l'indice de l'air, elle ne le fait qu'en altérant des chiffres décimaux qui n'ont point été déterminés; par conséquent elle n'a aucune influence sur la valeur connue de ce coefficient; elle est donc une cause de variation tellement faible, qu'on n'a pas dû pouvoir la constater par les méthodes qui ont servi à mesurer les indices des gaz; par suite elle ne doit pas être introduite dans les formules de la réfraction atmosphérique.

RECHERCHES SUR LES CORPS ISOMÈRES;

Par M. Auguste CAHOURS.

Une étude approfondie des matières organiques a permis aux chimistes de grouper ces corps, aujourd'hui si variés et si nombreux, en familles analogues à celles que nous offrent les matières minérales. Ainsi, de même qu'on a rangé dans une même classe le chlore, le brome et l'iode en se fondant sur les analogies si manifestes qu'ils présentent, de même aussi l'on a placé l'un à côté de l'autre le méthylène, le gaz oléfiant, le propylène, le cétène, etc., composés dont les fonctions chimiques sont entièrement comparables.

Soumis à l'action de la chaleur, les sels ammoniacaux perdent 2 ou 4 équivalents d'eau, se transformant sous cette influence en des composés dans lesquels on ne retrouve plus les propriétés de l'ammoniaque ni celles de l'acide, mais susceptibles de reproduire les sels primitifs en fixant sous l'influence des acides ou des alcalis hydratés les 2 ou 4 équivalents d'eau dont la chaleur a déterminé le départ. Ces composés nombreux, qui se rattachent les uns aux autres par un ensemble de caractères communs, forment deux familles importantes qu'on désigne sous les noms d'*amides* et de *nitryles*.

L'ammoniaque, en échangeant tout ou partie de son hydrogène contre des quantités équivalentes de certains carbures d'hydrogène, tels que le méthyle, l'éthyle, l'amyle, etc., engendre un nombre considérable de substances basiques comme elle, volatiles comme elle, présentant une odeur analogue, saturant comme elle les acides et formant avec eux des composés très-nettement définis, dont les fonctions chimiques en un mot sont entièrement semblables à celles de l'ammoniaque. En se fondant sur cette analogie de propriétés, les chimistes ont formé de ces corps intéressants

un groupe qu'ils désignent sous le nom d'*ammoniaques composées* et dont on ne saurait méconnaître la génération.

A l'alcool vinique se rattachent de nombreux composés, tels que l'esprit-de-bois, l'huile de pomme de terre, l'éthal, etc., dont les analogies avec cette substance sont tellement frappantes, qu'on désigne sous le nom d'*alcools* les corps qui font partie de cette curieuse série.

A côté de l'alcool et de ses congénères viennent se placer d'autres produits qu'on désigne encore, quoique improprement, sous le nom d'*alcools,* parce qu'ils se rapprochent de ce corps par leur manière d'être à l'égard des réactifs, mais doués d'allures un peu différentes, susceptibles par exemple de former avec un même acide monobasique deux ou trois éthers neutres, offrant en sens inverse les analogies les plus curieuses avec les acides pyrophosphorique et phosphorique qui peuvent produire avec une même base deux ou trois sels distincts. Pour rappeler d'une part ces analogies et de l'autre exprimer les différences que ces alcools présentent avec ceux du premier groupe on les désigne sous les noms d'*alcools polyatomiques,* tels sont le glycol et la glycérine.

L'alcool ordinaire, en perdant deux molécules d'hydrogène, se change en une substance fort intéressante susceptible de se transformer par oxydation en acide acétique, à laquelle on a donné le nom d'*aldéhyde* pour rappeler son origine. A chaque alcool correspond un composé parfaitement semblable : de là l'établissement d'une nouvelle série comprenant des corps très-nombreux désignés sous le nom générique d'*aldéhydes,* à laquelle on rattache d'autres substances douées de propriétés analogues, quoique ne dérivant pas elles-mêmes d'alcools à la manière des précédentes, telles sont les huiles d'amandes amères, de cumin, de cannelle, etc.

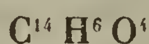
Les acides si nombreux aujourd'hui peuvent également, en vertu d'analogies déterminées, se partager en divers groupes parfaitement définis.

Si parmi les corps que nous offre la nature il en est qu'on ne saurait encore faire rentrer dans aucun groupe, cela tient à ce que leurs métamorphoses sont trop peu connues, ce qui n'infirme en rien le principe si fécond de la classification par séries.

Cette manière d'étudier les corps, outre qu'elle rend l'enseignement plus facile au professeur et qu'elle permet à l'élève de mieux saisir les relations qui existent entre les corps d'un même groupe, ainsi que les métamorphoses qu'ils subissent, est aussi beaucoup plus philosophique.

Les aldéhydes, bien que possédant un certain nombre de propriétés communes, offrent cependant quelques différences bien tranchées : c'est ainsi que, tandis que celles qui se rattachent à l'alcool ordinaire et à ses congénères s'unissent directement à l'ammoniaque sèche, l'essence d'amandes amères et ses analogues éprouvent de la part de ce réactif une réduction qui les transforme en des produits connus sous le nom d'*hydramides*. Mais parmi les aldéhydes de cette seconde catégorie, les unes renferment dans leur molécule 2 équivalents d'oxygène, tandis que les autres, telles que le salicylol, en renferment 4.

Je me suis alors proposé de soumettre ces dernières à l'étude, afin de rechercher si elles se rapprocheraient ou s'éloigneraient des premières. Les aldéhydes à 4 équivalents d'oxygène m'offraient en outre cet intérêt de présenter l'isomérie la plus parfaite avec certains acides volatils parfaitement définis : tel est le salicylol, dont la formule



$$C^{14} H^6 O^4$$

est non-seulement la même que celle de l'acide benzoïque, dont il offre le même groupement mécanique, cette formule représentant dans les deux cas 4 volumes de vapeur, mais ces corps forment en outre des composés de la forme



$$C^{14} H^5 MO^4,$$

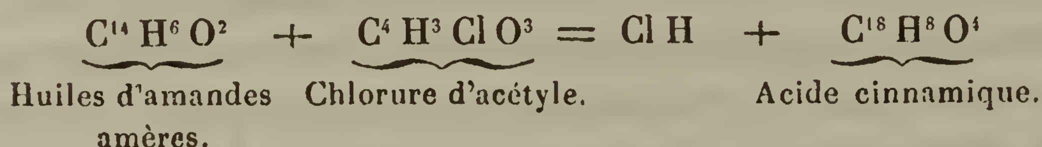
qui présentent l'isomérie la plus complète. Tel est le point

de départ des recherches que je vais rapporter, les investigations des chimistes devant, à mon avis, se porter moins sur la découverte de nouvelles substances que sur les diverses questions qui peuvent jeter quelque lumière sur la constitution des corps que nous connaissons.

SALICYLOL ET SES DÉRIVÉS.

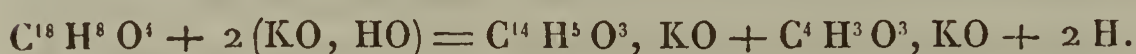
Acétosalicyle.

Lorsqu'on traite l'huile d'amandes amères en vases clos par du chlorure d'acétyle, il se forme, suivant les expériences récentes de M. Bertagnini, de l'acide cinnamique, en vertu de la réaction suivante :



$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Huiles d'amandes amères.}} + \underbrace{C^{4}H^{3}ClO^{3}}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = ClH + \underbrace{C^{18}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide cinnamique.}}$$

ce qui concorde parfaitement avec le mode de décomposition que cet acide éprouve de la part des alcalis hydratés :



$$C^{18}H^{8}O^{4} + 2(KO, HO) = C^{14}H^{5}O^{3}, KO + C^{4}H^{3}O^{3}, KO + 2H.$$

L'analyse et la synthèse concourent donc à démontrer que l'acide cinnamique est un acide conjugué renfermant les éléments de l'acide benzoïque et de l'acide acétique, et susceptible de les reproduire avec le concours de l'eau.

L'acide coumarique présentant à l'égard de l'hydrure de salicyle des relations analogues à celles qu'on observe entre l'acide cinnamique et l'huile d'amandes amères, j'avais espéré pouvoir, par une réaction toute semblable, produire ce corps en proportion considérable, afin de le soumettre à une étude approfondie. Mes prévisions se sont malheureusement trouvées en défaut.

Dans le but de préparer cette substance, j'introduisis dans un tube de verre fermé, d'un assez large diamètre et d'une longueur de 50 centimètres environ, un mélange de volumes égaux de salicylol et de chlorure d'acétyle. A froid, ces deux liquides se mêlent sans réagir : mais vient-on à élever la température, de l'acide chlorhydrique se dégage

en abondance en même temps que le mélange s'épaissit. Dès que le dégagement s'apaise, on ferme le tube à la lampe, et on continue à le chauffer pendant plusieurs heures au bain-marie à 100 degrés. Par un refroidissement très-lent le liquide se prend en une masse de beaux cristaux prismatiques de couleur brunâtre, qu'on purifie par une expression entre des doubles de papier buvard et par des cristallisations réitérées dans l'alcool.

Insoluble dans l'eau, ce composé se dissout en très-faible proportion dans l'alcool froid. Bouillant, ce liquide le dissout en quantités beaucoup plus considérables et l'abandonne presque entièrement sous la forme de belles aiguilles par le refroidissement. L'éther le dissout en petite quantité. Le chlore, le brome et l'acide nitrique fumant réagissent avec énergie sur cette substance en donnant naissance à des dérivés par substitution qui cristallisent très-nettement.

L'analyse de ce composé m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},302$ de matière m'ont donné 0,131 d'eau et 0,730 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},295$ du même produit ont donné 0,130 d'eau et 0,711 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.......	65,91	65,72
Hydrogène.....	4,81	4,89
Oxygène.......	»	»

Ce qui s'accorde avec la formule



$C^{18} H^8 O^6$.

En effet on a

C^{18}......	108	65,85
H^8......	8	4,78
O^6......	48	29,37
	164	100,00

Ce corps, qui présente, comme on voit, une composition identique à celle de l'acide coumarique, ne possède aucune de ses propriétés; c'est un de ces cas d'isomérie si nombreux que nous offre l'étude des matières organiques. Je le désignerai sous le nom d'*acétosalicyle*. Dans les mêmes circonstances l'acide benzoïque isomère du salicylol se transforme, sous l'influence du chlorure d'acétyle, en un autre isomère, l'acide acétobenzoïque, qui se dédouble à son tour en acide acétique et benzoïque hydratés avec le concours de l'eau.

L'acétosalicyle est un corps d'une stabilité remarquable : le distille-t-on, en effet, au rouge sombre sur de la baryte anhydre, il n'éprouve aucune altération, ainsi que l'attestent et les propriétés du corps distillé et sa composition.

En effet, 0gr,327 de matière ont fourni par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,142 d'eau et 0,792 d'acide carbonique.

Résulats qui, traduits en centièmes, donnent :

Carbone	66,05
Hydrogène......	4,82

et s'accordent parfaitement avec ceux que fournit l'acétosalicyle.

Benzosalicyle.

J'avais déjà démontré dans un Mémoire publié, il y a quelques années, sur les combinaisons benzoïques et salicyliques, que le chlorure de benzoïle produit par sa réaction sur l'hydrure de salicyle un composé semblable au précédent, très-nettement cristallisé, dont on observe la formation dans la distillation sèche du benzoate de cuivre et qu'on connaît sous le nom de *parasalicyle*.

J'ai préparé de nouveau ce corps, auquel j'ai retrouvé toutes les propriétés qui appartiennent au parasalicyle, j'en ai refait une analyse, dont je vais rapporter ici les résultats, qui confirme mes expériences antérieures.

0gr,420 de matière ont donné 0,171 d'eau et 1,147 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent :

			Théorie.	
Carbone......	74,47	C^{28}.....	168	74,33
Hydrogène....	4,52	H^{10}....	10	4,44
Oxygène......	21,01	O^{6}.....	48	21,23
	100,00		226	100,00

Toluosalicyle.

Le chlorure de toluyle fournit, ainsi qu'on devait s'y attendre, des résultats analogues. Ajoute-t-on en effet à l'hydrure de salicyle un égal volume de ce corps, ces deux liquides se mêlent parfaitement sans dégagement de chaleur et sans qu'aucun phénomène se manifeste; mais vient-on à chauffer le mélange à l'aide de quelques charbons, une vive réaction ne tarde pas à s'établir et du gaz chlorhydrique se développe en abondance. Dès que ce dernier cesse de se dégager, on arrête l'opération, puis on laisse refroidir. Le liquide se prend bientôt en une masse de couleur brunâtre qu'on exprime d'abord entre des doubles de papier buvard et qu'on traite ensuite par une lessive de potasse chaude, afin d'enlever soit l'hydrure de salicyle, soit le chlorure organique en excès. Dès que ce lavage à l'eau alcalisée n'enlève plus rien, on reprend le résidu par de l'eau distillée bouillante afin d'entraîner l'excès d'alcali. On achève la purification en faisant cristalliser le produit brut à plusieurs reprises dans l'alcool concentré.

Ainsi préparé, le *toluosalicyle* se présente sous la forme de prismes incolores, très-brillants, friables et fusibles à une température peu élevée en un liquide limpide qui, par le refroidissement, se prend en cristaux bien déterminés. Insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et l'alcool froid, le toluosalicyle se dissout en proportion assez considérable dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par le refroidissement sous forme de cristaux d'autant plus volumineux que celui-ci s'opère d'une ma-

nière plus graduée. L'éther le dissout plus facilement que l'alcool.

Cette substance présente une stabilité très-grande : non-seulement l'ébullition avec une lessive concentrée de potasse ne l'altère pas, mais elle n'éprouve non plus aucune altération lorsqu'on la distille sur de l'hydrate de potasse solide.

Le chlore, le brome et l'acide nitrique fumant l'attaquent en fournissant des produits cristallisés.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},350$ de matière ont donné 0,161 d'eau et 0,962 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},300$ du même produit ont donné 0,137 d'eau et 0,824 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	74,95	74,90	C^{30}....	180	75,0
Hydrogène...	5,10	5,07	H^{12}....	12	5,0
Oxygène.....	19,95	20,03	O^{6}....	48	20,0
	100,00	100,00		240	100,0

Chlorure de toluyle.

A cette occasion, je dirai quelques mots du chlorure de toluyle, composé qui s'obtient avec la plus grande facilité par la méthode générale que j'ai décrite il y a dix ans pour la préparation des chlorures organiques. Pour préparer ce produit, on introduit dans une cornue bitubulée des quantités d'acide toluique et de perchlorure de phosphore proportionnelles à leurs équivalents; il est même préférable d'employer un léger excès de ce dernier. Le produit brut condensé, soumis à des rectifications fractionnées, donne finalement un liquide incolore plus pesant que l'eau, fumant à l'air et réfractant la lumière. L'eau le décompose rapide-

ment avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation de cristaux d'acide toluique. L'alcool le décompose avec une forte élévation de température et production d'éther toluique qu'on sépare en ajoutant à la liqueur alcoolique de l'eau alcalisée, séchant sur du chlorure de calcium et rectifiant ensuite. Broyé avec du carbonate d'ammoniaque sec, il s'échauffe notablement et se change en toluamide.

Le chlorure de toluyle bout entre 214 et 216 degrés. Sa densité est de 1,175.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},375$ de matière m'ont donné 0,151 d'eau et 0,851 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},416$ du même produit ont donné 0,389 de chlorure d'argent, soit 0,096 de chlore.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	61,83	»	C^{16} ...	96,0	62,13
Hydrogène...	4,47	»	H^{7} ...	7,0	4,53
Chlore......	»	23,07	Cl....	35,5	22,97
Oxygène.....	»	»	O^{2}.....	16,0	10,37
				154,5	100,00

Cumosalicyle.

Le chlorure de cumyle se comporte à l'égard de l'hydrure de salicyle de la même manière que les chlorures précédents. Action nulle à froid, dégagement abondant d'acide chlorhydrique sous l'influence de la chaleur et formation d'un produit solide dont la purification s'opère par des procédés semblables à ceux que j'ai décrits plus haut.

Purifié par plusieurs cristallisations, le *cumosalicyle* se présente sous la forme de prismes incolores et brillants qui sont très-friables. Insoluble dans l'eau froide, peu soluble

dans l'eau bouillante, le cumosalicyle se dissout en plus forte proportion dans l'alcool, surtout à chaud. L'éther le dissout mieux encore. Le cumosalicyle fond par l'action de la chaleur en un liquide limpide qui par le refroidissement se prend en une masse cristalline.

La potasse caustique solide ou dissoute ne l'altère ni à froid ni à chaud. Le chlore, le brome et l'acide nitrique fumant l'attaquent en donnant naissance à des produits cristallisés.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},352$ de matière ont donné 0,192 d'eau et 0,977 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},250$ du même produit ont donné 0,133 d'eau et 0,695 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.	75,71	75,88	C^{34}. . .	204	76,1
Hydrogène. . .	6,05	5,90	H^{16}. . .	16	5,9
Oxygène.	18,24	18,31	O^{6}. . .	48	18,0
	100,00	100,00		268	100,0

Anisosalicyle.

Remplace-t-on le chlorure de cumyle par le chlorure d'anisyle, il se produit des phénomènes analogues à l'égard desquels je n'aurais qu'à répéter ce que je viens de dire précédemment.

Le produit de la réaction, étant purifié par des lavages successifs avec une lessive alcaline et de l'eau pure, est dissous dans l'alcool bouillant et abandonné à un refroidissement gradué. Il se sépare une substance cristallisée qui possède généralement une couleur jaunâtre. Une nouvelle cristallisation de la substance préalablement exprimée entre des doubles de papier joseph donne un produit parfaitement incolore.

L'*anisosalicyle* ainsi préparé se présente sous la forme de prismes incolores, transparents et friables. A peine soluble dans l'eau froide et chaude, il se dissout assez bien dans l'alcool, surtout lorsqu'il est bouillant. L'éther le dissout pareillement. De même que les produits précédents, il n'est pas altéré par une ébullition prolongée avec une dissolution concentrée de potasse caustique.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},300$ de matière ont donné 0,129 d'eau et 0,777 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

			Théorie.	
Carbone....	70,60	C^{30}.....	180	70,31
Hydrogène..	4,77	H^{12},....	12	4,68
Oxygène....	24,63	O^{8}.....	64	25,01
	100,00		256	100,00

Le chlorure de succinyle se comporte avec le salicylol de la même manière que les chlorures précédents ; on obtient un produit cristallisable en aiguilles incolores que je n'ai pas soumis à l'analyse et dont la constitution doit être analogue à celle des produits dont j'ai donné plus haut la description. Ce qu'il y a de certain, c'est que comme eux il n'éprouve aucune altération de la part de la potasse caustique.

Cyanosalicyle.

L'indigotine pouvant, en décomposant l'eau sous l'influence des alcalis hydratés, donner naissance à de l'acide salycilique, et d'autre part les composés indigotiques et salicyliques ayant les uns et les autres une grande tendance à se transformer en composés phéniques, on pouvait espérer changer le salicylol en isatine, dont il ne diffère qu'en ce qu'une molécule d'hydrogène se trouve remplacée par une

molécule de cyanogène. Le cyanure de salicyle est-il en effet identique ou simplement isomérique avec ce composé? telle était la question qu'on pouvait se poser. Pour la résoudre, j'ai fait agir le bromure de cyanogène dissous dans l'alcool anhydre sur du salicylure de potassium. En opérant à la température ordinaire, on voit bientôt se déposer du bromure de potassium, tandis que l'alcool retient en dissolution une substance qui se sépare par l'évaporation sous la forme d'écailles cristallines jaunâtres jouant le rôle d'une base très-faible susceptible de s'unir aux acides et présentant, comme on va le voir, la composition de l'isatine, dont elle n'offre aucun des caractères.

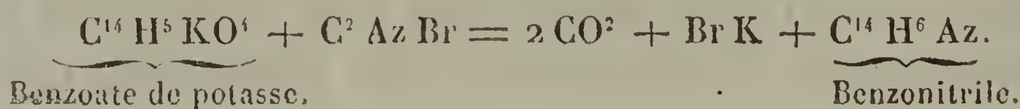
Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

0gr,345 de matière ont donné 0,109 d'eau et 0,824 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

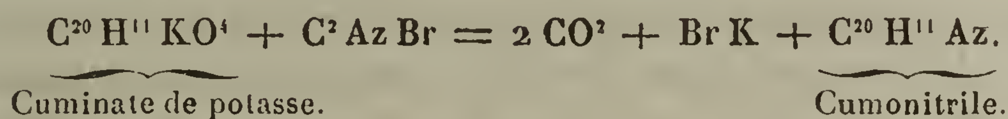
		Théorie.		
Carbone....	65,13	C^{16}....	96	65,30
Hydrogène..	3,51	H^5....	5	3,40
Azote......	»	Az....	14	9,52
Oxygène....	»	O^4....	32	21,78
			147	100,00

En traitant le benzoate de potasse, corps isomère du salicylol potassé, par le bromure de cyanogène, on obtient un résultat tout différent : de l'acide carbonique se dégage en abondance, on recueille une huile odorante qui présente les propriétés et la composition du benzonitrile, en même temps qu'une substance solide entièrement neutre et renfermant de l'azote, le résidu se compose de bromure de potassium. La réaction, fort simple, s'exprime au moyen de l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{14}H^5KO^4}_{\text{Benzoate de potasse.}} + C^2AzBr = 2CO^2 + BrK + \underbrace{C^{14}H^6Az.}_{\text{Benzonitrile.}}$$

Ce n'est pas là un fait isolé, et les homologues de l'acide benzoïque se comportent, comme j'ai pu m'en convaincre, d'une manière analogue; c'est ainsi que le cuminate de potasse se change en cumonitrile, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{C^{20}H^{11}KO^4}_{\text{Cuminate de potasse.}} + C^2AzBr = 2\,CO^2 + BrK + \underbrace{C^{20}H^{11}Az.}_{\text{Cumonitrile.}}$$

Je me suis assuré, par une étude comparative, que les nitriles obtenus par cette méthode jouissent de l'identité la plus parfaite avec ceux qui prennent naissance lorsqu'on distille les acides correspondants sur l'acide phosphorique anhydre.

Eugénol et ses dérivés.

L'huile volatile de girofle jouissant de la propriété de se combiner directement avec les bases à la manière du salicylol, et présentant à l'égard de l'acide cuminique une isomérie semblable à celle qu'on observe entre ce corps et l'acide benzoïque, ainsi qu'il résulte des dernières analyses de M. Dumas et de celles plus récentes de M. Stenhouse, je me suis demandé si l'action des chlorures organiques sur cette substance ne serait pas susceptible de fournir des résultats analogues, encore bien qu'entre le salicylol et l'huile de girofle, que par abréviation je désignerai sous le nom d'*eugénol*, il existe des différences assez considérables au point de vue de la constitution. Le salicylol fixe en effet deux équivalents d'oxygène en présence des alcalis pour donner naissance à l'acide salicylique, tandis que l'eugénol ne donne rien de semblable; d'une autre part le salicylol, sous l'influence du chlore, du brome, de l'acide nitrique, se transforme en des dérivés par substitution cristallisables et bien définis, tandis que dans les mêmes circonstances l'eugénol ne fournit que des produits emplastiques ou visqueux non volatils et dont la purification, pour ainsi dire impossible, s'oppose à ce qu'on puisse les soumettre à l'analyse.

Les chlorures de benzoïle, de toluyle, de cumyle et d'anisyle se comportent, à l'égard de l'eugénol, de la même manière qu'avec le salicylol; simple mélange à froid sans échauffement, réaction à chaud et dégagement abondant d'acide chlorhydrique, formation d'un produit visqueux qu'un traitement par la potasse solidifie. Ce produit, soumis à des lavages à l'eau distillée, comprimé dans du papier buvard, puis repris par l'alcool bouillant dans lequel il est soluble, se sépare par l'évaporation sous la forme de beaux cristaux, ainsi que vont le prouver les résultats consignés dans les pages qui suivent.

Benzeugényle.

Le chlorure de benzoïle se dissout à froid sans altération dans l'eugénol: même après un contact de plusieurs heures on ne voit aucune réaction se manifester; mais vient-on à chauffer le mélange, bientôt du gaz chlorhydrique se dégage en abondance, en même temps que la matière s'épaissit et se colore en brun foncé. Dès que le dégagement d'acide chlorhydrique cesse et que le liquide ne présente plus qu'une couleur jaune-brunâtre clair, on bouche le vase qui contient le produit, puis on l'abandonne au refroidissement. Il arrive quelquefois que du jour au lendemain le liquide visqueux se prend en une masse de cristaux bien définis; d'autres fois la matière reste liquide: mais ajoute-t-on à ce produit une lessive concentrée de potasse afin d'enlever l'excès d'eugénol ou de chlorure organique employé, le liquide ne tarde pas à se prendre en masse. La substance brute est alors lavée à l'eau distillée, comprimée entre des doubles de papier buvard, et reprise par l'alcool bouillant dans lequel elle se dissout assez bien et d'où elle se sépare en cristaux bien définis par le refroidissement et l'évaporation.

Ainsi préparée, cette substance, qui est complétement neutre et que je désignerai sous le nom de *benzeugényle*, se présente sous la forme de cristaux aciculaires qui

présentent d'ordinaire une couleur légèrement ambrée, mais qu'on peut obtenir complétement incolores soit par la distillation, soit par de nouvelles cristallisations. Insoluble dans l'eau froide ou chaude, ce produit se dissout assez bien dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare en grande partie sous forme de cristaux par le refroidissement. L'éther le dissout assez bien.

Il fond entre 50 et 55 degrés et bout au-dessus de 360 degrés.

La potasse caustique en dissolution concentrée ne lui fait éprouver aucune altération soit à froid, soit à l'ébullition; il n'en est pas de même de l'hydrate de potasse solide, résultat qui rapproche ce produit des éthers composés et des corps gras neutres, et l'éloigne de son analogue formé par l'action réciproque du chlorure de benzoïle et du salicylol; le produit de l'action de la potasse se dissout en effet facilement dans l'eau, et les acides en séparent les acides eugénique et benzoïque. Le brome et l'acide nitrique attaquent énergiquement le benzeugényle en formant très-probablement des produits de substitution que je n'ai point étudiés.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},300$ de matière ont donné 0,163 d'eau et 0,834 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},345$ du même produit ont donné 0,189 d'eau et 0,958 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},371$ d'un second échantillon ont donné 0,203 d'eau et 1,029 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.	75,88	75,69	75,59
Hydrogène. . . .	6,03	6,08	6,07
Oxygène.	18,09	18,23	18,34
	100,00	100,00	100,00

		Théorie.
C^{34}......	204	76,12
H^{16}......	16	5,97
O^{6}......	48	17,91
	268	100,00

Tolueugényle.

Le chlorure de toluyle, dans son contact avec l'huile de girofle, reproduit les phénomènes mentionnés plus haut. Un traitement par la potasse et des cristallisations dans l'alcool permettent d'obtenir dans un état de pureté parfaite le produit de cette réaction.

Ainsi préparé, le *tolueugényle* se présente sous la forme de cristaux aciculaires incolores qui présentent la ressemblance la plus parfaite avec le benzeugényle. Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout assez facilement dans l'alcool bouillant; l'éther le dissout en proportions plus considérables.

La potasse caustique se comporte, à l'égard du tolueugényle, de la même manière qu'avec le composé précédent; la décomposition est complète à l'aide de la chaleur, et l'on régénère les acides eugénique et toluique.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},317$ de matière ont donné 0,185 d'eau et 0,888 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},400$ du même produit ont donné 0,234 d'eau et 1,122 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	76,37	76,40	C^{36}....	216	76,59
Hydrogène.	6,47	6,49	H^{16}....	18	6,38
Oxygène...	17,16	17,11	O^{6}....	48	17,03
	100,00	100,00		282	100,00

Cumeugényle.

Le chlorure de cumyle se comporte, à l'égard de l'eugénol, de la même manière que les chlorures de benzoïle et de toluyle. La purification du produit de la réaction s'effectue de la même manière que celle du benzeugényle. A l'état de pureté, le *cumeugényle* se présente sous la forme de tables incolores douées de beaucoup d'éclat, qui fondent à une basse température, se volatilisent au-dessus de 400 degrés. Une dissolution bouillante de potasse caustique ne l'altére pas; il n'en est pas de même de l'hydrate de potasse solide : celui-ci le décompose à l'aide de la chaleur avec fixation des éléments de l'eau en régénérant l'eugénol et l'acide cuminique.

L'acide nitrique fumant attaque vivement le cumeugényle, et produit une masse visqueuse d'un jaune rougeâtre, au sein de laquelle on aperçoit des cristaux.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},345$ de matière ont donné 0,225 d'eau et 0,976 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},382$ du même produit ont donné 0,244 d'eau et 1,078 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},300$ d'un second échantillon ont donné 0,191 d'eau et 0,850 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II	III.
Carbone....	77,15	76,91	77,26
Hydrogène..	7,24	7,12	7,06
Oxygène....	15,61	15,97	15,68
	100,00	100,00	100,00

	Théorie.	
C^{40}........	240	77,42
H^{22}.......	22	7,09
O^{6}........	48	15,49
	310	100,00

Ce produit est, comme on le voit, isomère avec l'acide cuminique anhydre dont il diffère par les propriétés.

Le chlorure d'anisyle se comporte, à l'égard de l'eugénol, de la même manière que les chlorures précédents, et donne un produit cristallisable insoluble dans la potasse et que je n'ai point pris la peine de soumettre à l'analyse, son mode de production indiquant suffisamment que sa composition doit être analogue à celle des produits précédents.

Eugénéthyle.

Une dissolution d'eugénol dans l'alcool absolu ne s'éthérifie pas à la manière de la dissolution de son isomère, l'acide cuminique, lorsqu'on y fait passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique et maintenant la liqueur à l'ébullition. On peut obtenir néanmoins l'eugénol éthylique en décomposant en vase clos l'eugénol potassé par l'éther iodhydrique; ce composé prend alors naissance en même temps qu'il se forme de l'iodure de potassium.

Lavé à l'eau alcalisée, séché sur du chlorure de calcium, puis distillé, ce composé se présente sous la forme d'un liquide incolore, très-limpide, neutre, doué d'une odeur aromatique qui rappelle d'une manière éloignée celle du girofle. Il bout vers 240 degrés. Insoluble dans l'eau, ce composé se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Le chlore, le brome et l'acide nitrique fumant l'attaquent vivement et donnent des produits visqueux que je n'ai point analysés.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné le résultat suivant :

$0^{gr},350$ de matière ont donné 0,265 d'eau et 0,960 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent :

			Théorie.	
Carbone.....	74,82	C^{24}.....	144	75,00
Hydrogène....	8,40	H^{16}.....	16	8,33
Oxygène.....	16,78	O^{4}.....	32	16,67
	100,00		192	100,00

Conclusions.

Il résulte, des faits contenus dans ce Mémoire, que le salicylol (hydrure de salicyle) et l'eugénol (huile acide de girofle) échangent à la manière de l'alcool, par leur contact avec les chlorures des radicaux organiques, un équivalent d'hydrogène contre les groupements binaires ou ternaires, éthyle, benzoïle, cumyle, etc. Seulement, tandis que les produits dérivés de l'eugénol par ces substitutions peuvent régénérer des acides benzoïque, cuminique, ou de l'alcool et de l'eugénol en fixant les éléments de l'eau, le salicylol au contraire donne naissance à des produits qui, placés dans les circonstances où cette assimilation s'effectue d'ordinaire, sont inaptes à opérer cette fixation et par suite à reproduire les substances engendrées par ces substitutions. Cette différence ne tiendrait-elle pas à ce que, tandis que l'eugénol, à la manière de l'alcool, a changé de l'hydrogène basique contre les groupements benzoïle, cumyle, etc., le salicylol a changé de l'hydrogène existant sous une forme différente contre ces mêmes groupements, conséquemment à ce qu'on observe dans tous les composés salicyliques.

Ainsi, tandis que les huiles d'amandes amères, de cannelle, de cumin, donnent, en échangeant un équivalent d'hydrogène contre un équivalent de chlore, des composés analogues aux chlorures métalliques susceptibles, en décomposant l'eau, de se transformer en acide chlorhydrique et en acides benzoïque, cinnamique, cuminique, l'hydrure de salicyle donne par l'action du chlore un composé qui, présentant la composition du chlorure de salicyle, ne possède aucune des propriétés qu'on est en droit de rencontrer dans un pareil composé. Ce produit, en effet, mis en présence d'une lessive de potasse, s'y combine à la manière du salicylol lui-même sans perdre son chlore au lieu de se convertir, ainsi que devrait le faire le chlorure de salicyle en chlorure de potassium et salicylate de potasse.

Le véritable chlorure de salicyle paraît prendre naissance dans l'action réciproque du perchlorure de phosphore et de l'acide salicylique, méthode que le premier j'ai fait connaître aux chimistes pour la préparation des chlorures des radicaux organiques. Le composé qui se forme en effet dans ces circonstances et qui présente l'isomérie la plus parfaite avec le précédent se tranforme, ainsi qu'on devait s'y attendre, en acides chlorhydrique et salicylique en fixant les éléments de l'eau.

La formule brute des deux composés étant exprimée par



$$C^{14} H^{5} Cl O^{4},$$

ne pourrait-on pas expliquer la différence de leur manière d'être avec l'eau pure et les dissolutions alcalines en représentant le premier par



$$C^{14} (H^{4} Cl) O^{5}, H,$$

et le second par



$$C^{14} H^{5} O^{4}, Cl,$$

et cette différence dans la constitution moléculaire des deux corps ne rendrait-elle pas suffisamment compte des différences si considérables que présentent leurs propriétés? Car on ne saurait douter que la manière dont des atomes identiques se trouvent placés relativement les uns aux autres dans deux corps de composition identique, ne doive apporter d'énormes modifications dans les propriétés de ces corps.

Le véritable chlorure de salicyle à la manière des chlorures d'antimoine et de bismuth tend à décomposer l'eau en raison de l'affinité de son chlore pour l'hydrogène et de celle du salicyle pour l'oxygène. Le premier composé qu'il convient de désigner avec Gerhardt sous le nom d'*hydrure de chlorosalicyle*, renferme le chlore comme partie intégrante du radical lui-même et ne peut, à la manière du chlorure d'éthyle et de ses analogues, l'abandonner que sous l'influence d'actions brutales qui amènent la disloca-

tion de la molécule et la dissociation de ses éléments. Il en est de même à l'égard des composés qui prennent naissance dans l'action réciproque de l'acide benzoïque et du chlorure d'acétyle d'une part, ainsi que dans celle de ce produit et du salicylol d'une autre.

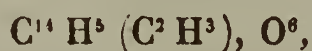
Dans le dernier cas, les deux composés qui, par leur union mutuelle ont donné naissance à la combinaison, paraissent s'être si complétement fondus, qu'ils forment un tout parfaitement homogène que les réactifs respectent ou détruisent sans opérer ces dédoublements si curieux qu'on observe avec les éthers, les corps gras et les amides, dédoublements qui nous ont permis d'en établir la véritable constitution en nous fournissant les moyens de contrôler par la synthèse les résultats de l'analyse.

Les faits que je viens de rappeler font ressortir de la manière la plus nette les différences que présentent l'acide benzoïque et le salicylol qui tout en offrant l'identité la plus parfaite au point de vue de la composition centésimale et du groupement mécanique, qui, tout en formant avec les bases des produits représentés par les mêmes formules, diffèrent si profondément l'un de l'autre au point de vue de l'arrangement des atomes. Rien ne fait mieux ressortir que ces cas d'isomérie, qui vont se multipliant chaque jour, l'influence énorme que peut exercer sur les propriétés des corps la position relative des atomes, et rien aussi ne nous révèle mieux les difficultés qu'éprouveront les chimistes à fixer d'une manière absolue ce véritable arrangement, à moins d'engager la science dans de nouvelles voies susceptibles de jeter quelque lumière sur ces questions si mystérieuses. Nos formules actuelles ne peuvent évidemment exprimer que des équivalences, ainsi que l'a si bien établi le premier M. Chevreul, et le grand avantage qu'elles présentent, considérées en ce sens, c'est que suivant le point de vue particulier où se placera l'observateur, relativement à la constitution présumée du corps qu'il examine, il se

trouvera nécessairement amené à faire de nouvelles expériences, à en provoquer d'autres, et par suite agrandira le champ de la science, tout en en rendant l'étude à la fois plus intéressante et plus philosophique.

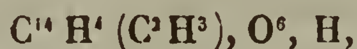
C'est grâce à des études dirigées dans ce sens il y a plus de quarante ans par M. Chevreul, dans son travail si remarquable sur les corps gras, puis plus tard par MM. Dumas et Liebig, dans leurs belles recherches sur les éthers et les acides organiques, que la nouvelle école de chimie a fait progresser si rapidement cette partie de la science, improprement désignée sous le nom de *chimie organique*, en lui imprimant ce cachet de simplicité que présente l'histoire des combinaisons de la nature minérale.

Ce que je viens de dire à l'égard de l'acide benzoïque et du salicylol, s'applique également bien à l'éther salicylique proprement dit et à l'huile de gaulthéria qui, présentant la même composition centésimale et le même groupement mécanique, doivent être représentés, le premier par



$$C^{14} H^5 (C^2 H^3), O^6,$$

le second par



$$C^{14} H^4 (C^2 H^3), O^6, H,$$

un équivalent d'hydrogène pouvant être remplacé dans l'huile de gaulthéria, comme je l'ai fait voir, soit par des métaux, soit par du méthyle et de l'éthyle, ce qui ne saurait être s'il possédait la composition d'un éther proprement dit.

Il en est probablement de même en ce qui concerne le formiate méthylique et l'acide acétique, corps isomères qu'on peut considérer tous deux comme dérivant de l'acide formique par la substitution de 1 équivalent de méthyle à 1 équivalent d'hydrogène, avec cette différence que, dans le premier cas, c'est l'équivalent d'hydrogène basique qui se trouve remplacé par le méthyle, tandis que dans le second, c'est l'équivalent d'hydrogène qui se trouve sous

l'autre forme. On pourra dès lors exprimer de la manière suivante la constitution de ces divers produits :

Acide formique.......	C^2H, HO^4;
Formiate méthylique...	$C^2H(C^2H^3)O^4$;
Acide acétique.......	$C^2(C^2H^3)HO^4$.

Par l'action de l'éther méthyliodhydrique sur le formiate de mercure, on obtient le formiate méthylique, l'action du composé



$$C^2ClHO^4,$$

ou acide chloroformique sur le zinc-méthyle permettrait, selon toute probabilité, d'obtenir l'acide acétique. En remplaçant le zinc-méthyle par le zinc-éthyle, le zinc-amyle, etc., on arriverait par suite à se procurer tous les termes de cette importante série.

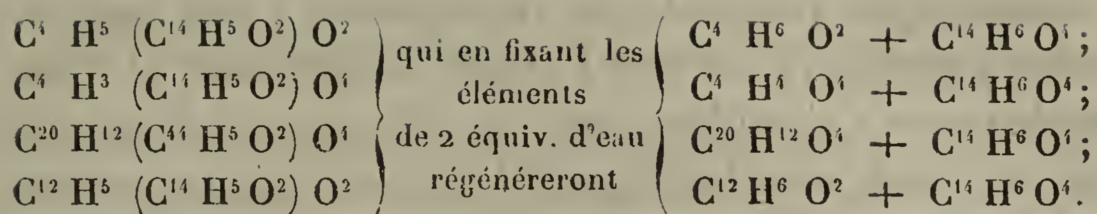
Je pourrais citer encore d'autres exemples, mais ceux qui précèdent suffisent, à mon avis, pour faire ressortir les différences qui peuvent résulter de la substitution d'un même produit à l'hydrogène dans une substance déterminée suivant la place qu'y occupera ce produit. Je ne sais si je me fais illusion, mais je crois qu'il y aurait plus de profit pour la science à engager des recherches dans cette voie qu'à découvrir de nouvelles substances.

L'eugénol, le phénol, etc., et tant d'autres composés qui, par leur contact avec les chlorures organiques, échangent, à la manière de l'alcool, de l'hydrogène contre des groupements binaires ou ternaires en formant des composés analogues aux éthers, ne sauraient néanmoins être assimilés à l'alcool, ainsi qu'on a tenté de le faire dans ces derniers temps. L'alcool et ses congénères ont des caractères spéciaux qui en font des corps tout à fait distincts. Si l'on veut assimiler à ce composé tous les corps qui échangent de l'hydrogène contre du benzoïle, du stéaryle, de l'acétyle, etc., et qui régénèrent les corps qui ont servi à les engendrer en fixant les éléments de l'eau, on se trouvera con-

duit à ranger dans le groupe des alcools les composés les plus dissemblables de la nature organique. En effet, on ne saurait méconnaître qu'il existe entre l'acide acétique anhydre, l'acide acétique hydraté et l'acide benzo-acétique les mêmes relations que celles que l'on observe entre l'éther, l'alcool et l'éther benzoïque. Est-ce à dire néanmoins que l'acide acétique est un alcool? et pourrait-on soutenir raisonnablement que les fonctions chimiques de ces deux corps sont comparables? Non évidemment. L'alcool et l'acide acétique, de même que les corps si variés du règne organique, renferment de l'hydrogène sous deux formes distinctes susceptible d'être échangé, tantôt contre des métaux, tantôt contre des corps non métalliques. C'est ainsi que l'acide acétique et l'alcool échangent un seul équivalent d'hydrogène contre des métaux, bien qu'on fasse intervenir ces derniers en excès, tandis qu'ils échangent facilement le reste de l'hydrogène pour du chlore.

Dans le contact des corps il tend à se produire des phénomènes de double décomposition assimilables à ceux que nous présentent les sels; on comprend par suite qu'en mettant en présence des substances hydrogénées et des corps avides d'hydrogène, on pourra produire des phénomènes de substitution, et qu'en fixant sur les nouveaux composés les éléments éliminés, on devra reproduire les corps primitifs. Il est évident dès lors qu'en faisant agir les chlorures de benzoïle ou d'acétyle sur un grand nombre de composés organiques fort différents, on devra produire des composés renfermant les éléments benzoïque et acétique et susceptibles, en fixant les éléments de l'eau, de régénérer des acides benzoïque ou acétique et la substance primitive.

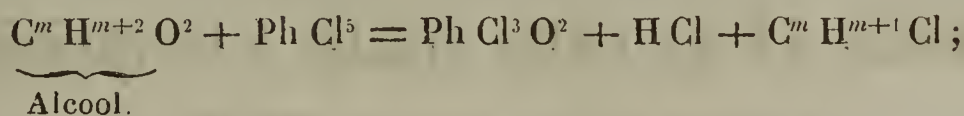
C'est ainsi qu'avec le chlorure de benzoïle et l'alcool, l'acide acétique, l'eugénol et le phénol, corps de nature très-diverse, on obtient :



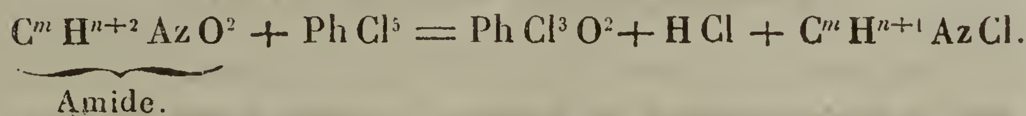
$$\left.\begin{array}{l} C^4\ H^5\ (C^{14} H^5 O^2)\ O^2 \\ C^4\ H^3\ (C^{14} H^5 O^2)\ O^4 \\ C^{20} H^{12} (C^{14} H^5 O^2)\ O^4 \\ C^{12} H^5\ (C^{14} H^5 O^2)\ O^2 \end{array}\right\} \text{qui en fixant les éléments de 2 équiv. d'eau régénéreront} \left\{\begin{array}{l} C^4\ H^6\ O^2 + C^{14} H^6 O^4; \\ C^4\ H^4\ O^4 + C^{14} H^6 O^4; \\ C^{20} H^{12} O^4 + C^{14} H^6 O^4; \\ C^{12} H^6\ O^2 + C^{14} H^6 O^4. \end{array}\right.$$

Les amides, corps si différents par tous leurs caractères de l'alcool et de ses congénères, pourraient avec tout autant de raison leur être assimilées, ainsi qu'il résulte des faits suivants :

Distille-t-on une amide (benzamide, cuminamide, acétamide, etc.) avec de l'acide phosphorique anhydre, il y a séparation d'eau qui s'unit à l'acide, tandis qu'il passe à la distillation un composé ternaire formé de carbone, d'hydrogène et d'azote, de même que l'alcool sous l'influence du même agent se dédouble en eau et gaz oléfiant. Traitées par les chlorures des radicaux organiques, elles donnent naissance à des composés parfaitement définis qui correspondent aux éthers. Mises en contact avec le perchlorure de phosphore dans des conditions convenables, elles se dédoublent en chloroxyde, acide chlorhydrique et en un chlorure de même que l'alcool fournit dans ces circonstances du chloroxyde, de l'acide chlorhydrique et de l'éther chlorhydrique, ainsi que l'expriment les équations suivantes :



$$\underbrace{C^m H^{m+2} O^2}_{\text{Alcool.}} + Ph\,Cl^5 = Ph\,Cl^3 O^2 + H\,Cl + C^m H^{m+1} Cl;$$



$$\underbrace{C^m H^{n+2} Az\,O^2}_{\text{Amide.}} + Ph\,Cl^5 = Ph\,Cl^3 O^2 + H\,Cl + C^m H^{n+1} Az\,Cl.$$

Tout corps hydrogéné peut échanger tout ou partie de son hydrogène contre certains éléments ou certains groupes avec élimination d'acide chlorhydrique ou d'eau, puis se régénérer en fixant les éléments de ces deux composés : tels sont les éthers, les corps gras, les amides qui se forment par l'action réciproque des acides ou des chlorures organiques correspondants et de l'alcool de la glycérine et de

l'ammoniaque, composés qui reproduisent à leur tour les acides primitifs, ainsi que l'alcool, la glycérine et l'ammoniaque en s'assimilant, soit les éléments de l'eau, soit ceux de l'acide chlorhydrique. Si l'on fait agir maintenant sur deux corps de composition identique, mais possédant un arrangement moléculaire différent, une substance capable de les modifier par l'élimination d'un équivalent d'hydrogène et l'introduction d'un groupement particulier, on aura deux nouveaux corps isomériques, comme ceux dont ils dérivent, et non identiques. Tel est le cas du salicylol à l'égard de l'acide benzoïque, de l'huile de gaultheria relativement à l'acide anisique. Malheureusement l'expérience, tout en nous révélant qu'il existe une différence dans le groupement des éléments, ne nous permet pas d'arriver à le connaître. Étudier les corps isomères, tant au point de vue des propriétés physiques qu'à celui des fonctions chimiques et des dédoublements qu'ils sont susceptibles d'éprouver sous l'influence des mêmes réactifs, c'est amasser des matériaux qui serviront peut-être un jour à nos successeurs à trouver la solution d'une question que nous ne sommes pas à l'heure présente en état de résoudre.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur le poids atomique du Lithium; par M. J.-W. Mallet (1).

M. Mallet a trouvé pour le poids atomique du lithium le nombre 6,95 (H = 1). La méthode qu'il a employée consiste à décomposer par le nitrate d'argent le chlorure de lithium préalablement fondu.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CI (nouvelle série, t. XXV), page 370, mars 1857.

Sur l'Acide monochloracétique ; par M. R. Hoffmann (1).

On obtient facilement cet acide, découvert par M. F. Leblanc, en faisant arriver du chlore dans de l'acide acétique cristallisable chauffé, dans une cornue, à 120 degrés (2) et exposé, pendant toute la durée de l'opération, à l'action des rayons solaires directs ou réfléchis à l'aide d'une glace. On met fin à l'opération dès que le chlore se montre dans l'atmosphère de la cornue, et commence à se dégager. Le produit formé dans ces circonstances consiste en grande partie en acide monochloracétique. On le soumet à la distillation fractionnée en recueillant à part ce qui passe entre 185 et 187 degrés. Cette portion de liquide se prend ordinairement en une masse d'aiguilles fusibles de 45 à 47 degrés, et qui constituent l'acide monochloracétique, $C^4H^3ClO^4$.

La densité de cet acide à 73 degrés a été trouvée égale à 1,3947. Il cristallise en tables rhomboïdales. Il est sans odeur à froid, mais ses vapeurs sont très-irritantes. Exposé à l'air, il tombe en déliquescence. Il se dissout très-facilement dans l'eau en produisant un abaissement de température.

Il est facile de préparer les monochloracétates en traitant la solution aqueuse de l'acide par les oxydes et les carbonates.

Le sel de potasse neutre, $C^4H^2ClKO^4 + 3HO$, cristallise en petites lamelles du sein de sa dissolution concentrée.

Il existe un monochloracétate acide de potasse qui cristallise en petites paillettes nacrées, et qui renferme $C^4H^2ClKO^4, C^4H^3ClO^4$.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CII (nouvelle série, t. XXVI), page 1, avril 1857.

(2) On place la cornue dans une solution saturée et bouillante de nitrate de soude. La température de ce bain se maintient d'une manière constante à 120 degrés.

Le sel de baryte, $C^4H^2ClBaO^4 + 2HO$, cristallise en prismes rhomboïdaux.

Le monochloracétate d'argent est anhydre et renferme $C^4H^2ClAgO^4$ (1).

Lorsqu'on chauffe l'acide monochloracétique avec un excès de potasse caustique, il ne se dégage pas de gaz des marais chloré (C^2H^3Cl, chlorure de méthyle) comme on pouvait s'y attendre, mais il se forme probablement de l'acide glycolique en vertu de la réaction suivante :



$$C^4H^2ClMO^4 + 2HO = C^4H^4O^6 + MCl.$$

Sur une nouvelle série d'acides organiques sulfurés ; par M. J.-T. Hobson (2).

On sait que M. Frankland a démontré le premier qu'il existe une classe de combinaisons qui renferment des métaux combinés aux radicaux alcooliques. Ces combinaisons peuvent être rapportées à des types inorganiques très-simples. C'est ainsi qu'à l'hydrogène antimonié, SbH^3, ou à l'acide antimonieux, SbO^3, correspond le stibéthyle, SbE^3, de M. Löwig ; à un arséniure d'hydrogène, AsH^2, ou au réalgar, AsS^2, correspond le cacodyle, $AsMe^2$. Celui-ci, en se combinant à 1 équivalent d'oxygène, forme l'oxyde $As\left\{\begin{matrix}Me^2\\O\end{matrix}\right\}$, qui correspond évidemment à l'acide arsénieux, tandis que l'acide cacodylique $As\left\{\begin{matrix}Me^2\\O^3\end{matrix}\right\}$ peut être rapporté au type de l'acide arsénique lui-même. Ces vues ont été développées d'abord par M. Frankland (3). Elles consistent

---

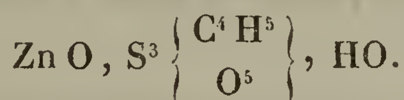
(1) J'ai moi-même décrit et analysé ce sel que j'ai obtenu en saturant par l'oxyde d'argent l'acide monochloracétique formé par l'action de l'eau sur le chlorure d'acétyle chloré. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIX, page 58. Janvier 1857.) (A. W.)

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CII (nouvelle série, t. XXVI), page 73.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLV, page 114

à admettre que les radicaux alcooliques peuvent se substituer, non-seulement à l'hydrogène dans certains types hydrogénés tels que l'ammoniaque, mais encore à l'oxygène dans les types oxygénés auquel il faut rapporter les acides eux-mêmes. Les recherches suivantes offrent une confirmation de ces vues. Elles ont pour objet la description d'un acide thionique dans lequel une partie de l'oxygène est remplacé par de l'éthyle.

Une certaine quantité de zinkéthyle ayant été introduite dans un ballon, on y a fait arriver du gaz sulfureux sec. Ce gaz a été absorbé rapidement avec dégagement de chaleur. On a eu soin de refroidir. Finalement le ballon s'est rempli d'une masse cristalline blanche. Cette matière, purifiée par cristallisation dans l'alcool et dans l'eau, a donné à l'analyse des résultats qui s'accordent avec la formule



$$ZnO, S^3 \left\{ \begin{matrix} C^4 H^5 \\ O^5 \end{matrix} \right\}, HO.$$

C'est le sel de zinc d'un acide formé par 3 molécules d'acide sulfureux, S^3O^6, dans lequel 1 équivalent d'oxygène a été remplacé par 1 équivalent d'éthyle. Je l'appellerai *acide éthylotrithionique*.

L'éthylotrithionate de zinc forme de petites aiguilles incolores et possédant une odeur particulière. Il est presque insoluble dans l'alcool froid et assez soluble dans l'alcool bouillant. L'eau et l'éther le dissolvent difficilement. Il renferme 1 équivalent d'eau de cristallisation. La solution que l'on obtient en traitant par l'eau le produit brut de l'action du gaz sulfureux sur le zinkéthyle, renferme ordinairement un sel basique $2\left(ZnO, S^3 \left\{ \begin{matrix} C^4 H^5 \\ O^5 \end{matrix} \right\}, HO\right) + ZnO, HO$, l'excès d'oxyde de zinc provient de l'action de l'eau sur le zinkéthyle emprisonné dans la masse et qui n'a pas réagi.

L'éthylotrithionate de baryte, $BaO, S^3 \left\{ \begin{matrix} C^4 H^5 \\ O^5 \end{matrix} \right\}, HO$, peut

être obtenu en traitant le sel de zinc par l'eau de baryte. C'est un sel cristallin qui supporte une température de 170 degrés sans se décomposer. Lorsqu'on décompose sa solution aqueuse par l'acide sulfurique et qu'on concentre la liqueur filtrée au bain-marie, on obtient une liqueur oléagineuse miscible à l'eau et à l'alcool et douée d'une saveur fortement acide et agréable; ce liquide est une solution concentrée d'acide éthylotrithionique.

Les éthylotrithionates de soude, d'argent et de cuivre sont des sels parfaitement définis que l'on peut obtenir cristallisés. Lorsqu'on distille au bain d'huile un mélange d'éthylotrithionate de baryte et de sulfovinate de potasse, on obtient l'éther éthylotrithionique. Lavé à l'eau et séché, il constitue un liquide oléagineux un peu plus dense que l'eau et doué d'une saveur désagréable. Insoluble dans l'eau, il se mêle en toutes proportions dans l'alcool. Il renferme

$$C^4H^5O, S^3 \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ O^5 \end{matrix} \right\}.$$

Sur la réaction du perchlorure de phosphore sur divers acides inorganiques; par M. H. Schiff (1).

On sait que le perchlorure de phosphore absorbe le gaz sulfureux sec, avec dégagement de chaleur et avec production d'un liquide incolore et fortement réfringent. MM. Persoz et Bloch ont envisagé ce liquide comme une combinaison de perchlorure de phosphore et d'acide sulfureux, $PhCl^5S^2O^4$. Il résulte de mes expériences que c'est un mélange de chloroxyde de phosphore et d'un liquide volatil très-fortement réfringent que je propose de nommer *chlorure de thionyle*. Ces deux produits peuvent être séparés facilement par la distillation fractionnée; le chlorure de thionyle passant vers 82 degrés, le chloroxyde de phosphore à 110 degrés.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CII, page 111 (nouvelle série, tome XXVI).

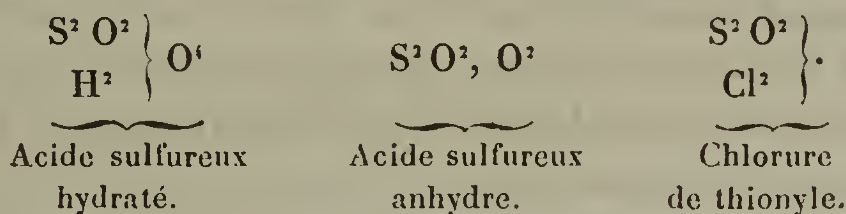
Ce nouveau composé renferme, $S^2O^2Cl^2$; la réaction qui lui donne naissance peut être exprimée par l'équation suivante :



$$PhCl^5 + S^2O^4 = PhO^2Cl^3 + S^2O^2Cl^2.$$

Au contact de l'eau il se décompose en acide chlorhydrique et en acide sulfureux ; mêlé à l'alcool, il donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide éthylsulfureux.

On peut admettre que l'acide sulfureux renferme le groupe, S^2O^2 (thionyle). La constitution de cet acide à l'état anhydre et à l'état hydraté et celle du chlorure de thionyle seraient exprimées, d'après cette hypothèse, par les formules suivantes :



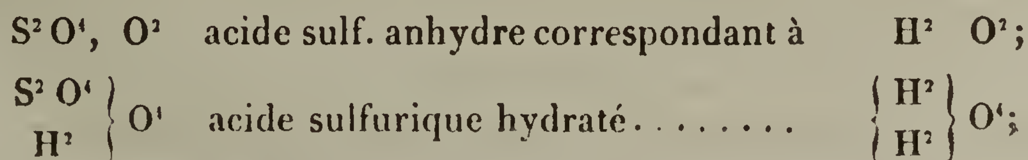
$$\left.\begin{matrix} S^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 \qquad S^2O^2, O^2 \qquad \left.\begin{matrix} S^2O^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}.$$

Acide sulfureux hydraté. — Acide sulfureux anhydre. — Chlorure de thionyle.

Le chlorure de thionyle absorbe le gaz ammoniac en formant du sel ammoniac et une substance amidée, probablement la thionylamide, $Az^2\left\{\begin{matrix} S^2O^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}.$

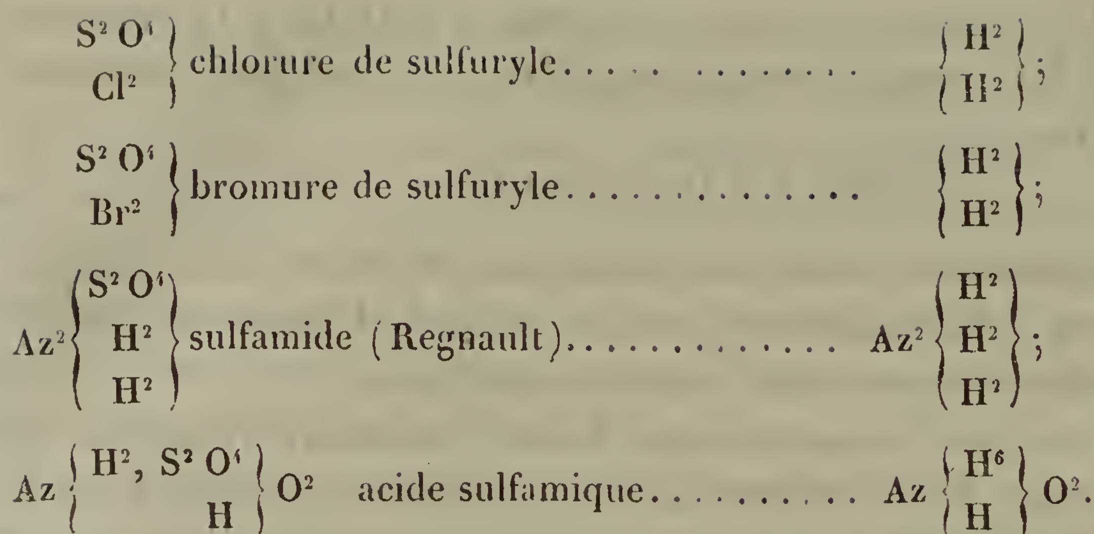
La réaction du perchlorure de phosphore sur l'acide sulfurique anhydre est analogue à celle que le même réactif exerce sur l'acide sulfureux lui-même. Il se forme du chloroxyde de phosphore et du chlorure de sulfuryle, $S^2O^4Cl^2$ (acide chlorosulfurique).

Le sulfuryle serait un radical, S^2O^4 (Laurent et Gerhardt), dont on peut admettre l'existence dans l'acide sulfurique. On en connaît aujourd'hui les combinaisons suivantes :



S^2O^4, O^2 acide sulf. anhydre correspondant à $H^2\ O^2$;

$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$ acide sulfurique hydraté. . . . . $\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$;



$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$ chlorure de sulfuryle.... .... $\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}$;

$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Br^2 \end{matrix}\right\}$ bromure de sulfuryle.............. $\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}$;

$Az^2\left\{\begin{matrix} S^2O^4 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}$ sulfamide (Regnault)............ $Az^2\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}$;

$Az\left\{\begin{matrix} H^2, S^2O^4 \\ H \end{matrix}\right\}O^2$ acide sulfamique.......... $Az\left\{\begin{matrix} H^6 \\ H \end{matrix}\right\}O^2$.

Le perchlorure de phosphore réagit très-vivement sur l'acide nitrique concentré; il se dégage du gaz chlorhydrique, et si l'on refroidit bien, on obtient un liquide coloré en rouge de sang qui dégage, lorsqu'on le distille, des vapeurs orangées (probablement AzO^4Cl), tandis qu'il passe du chloroxyde de phosphore.

Lorsqu'on chauffe l'acide tungstique avec du perchlorure de phosphore, on obtient, d'après MM. Persoz et Bloch, un liquide rouge-brun. Soumis à la distillation, ce liquide donne d'abord du chloroxyde de phosphore et il reste une substance brune qui renferme probablement le chlorure, $W^2O^4Cl^2$, correspondant à l'acide tungstique.

L'acide molybdique est décomposé par le perchlorure de phosphore comme l'acide tungstique, et plus facilement encore.

Lorsqu'on chauffe le perchlorure de phosphore avec de l'acide phosphorique, il se manifeste une vive réaction qui donne naissance à un liquide incolore. C'est du chloroxyde de phosphore qui se forme en vertu de la réaction suivante :

$$3\,PhCl^5 + Ph^2O^{10} = 5\,PhO^2Cl^3.$$



Sur la transformation de l'Oxygène en ozone par l'essence d'amandes amères; par M. Schœnbein (1).

On sait que l'essence de térébenthine agitée à la lumière avec de l'air, en ozonise l'oxygène. L'ozone ainsi formé se dissout dans l'essence, qui le cède facilement aux corps oxydables avec lesquels on la met en contact.

Lorsqu'on conserve pendant longtemps l'essence ozonisée, l'ozone en disparaît peu à peu, et il se forme par l'oxydation du carbure d'hydrogène une petite quantité de résine. Ces réactions, que j'ai observées il y a quelques années déjà, me paraissent analogues à celles qui donnent lieu à l'oxydation lente du phosphore. Le phosphore ozonise l'oxygène de l'air et l'ozone formé oxyde ensuite le phosphore. De même l'essence de térébenthine ozonise l'air et l'ozone formé finit par résinifier l'essence. Ne pourrait-on pas conclure de ces faits que toutes les oxydations qui ont lieu à une basse température sont précédées de la transformation de l'oxygène en ozone. C'est mon opinion. Je crois pouvoir l'appuyer principalement sur les faits qui sont décrits dans ce Mémoire.

Lorsqu'on agite une décoction d'amidon renfermant de l'iodure de potassium avec de petites quantités d'essence d'amandes amères, l'empois se colore peu à peu en bleu; la coloration est d'autant plus rapide que la lumière est plus intense. En opérant au soleil, on voit l'empois se colorer en bleu foncé au bout de quelques secondes.

Le papier ozonoscopique, humecté de quelques gouttes d'essence d'amandes amères, ne se colore pas dans l'obscurité; exposé au soleil, il bleuit rapidement.

On voit que dans ces expériences il se forme de l'ozone qui décompose l'iodure de potassium; mais une autre réaction marche de front avec celle-ci: c'est la production de l'acide

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CII (nouvelle série, t. XXVI), page 129, mars 1857.

benzoïque. Il est facile de s'assurer que le concours de la lumière est indispensable pour que l'essence d'amandes amères s'oxyde à l'air.

J'admets que dans cette circonstance l'oxygène est transformé en ozone et qu'en présence de l'essence d'amandes amères et de l'iodure de potassium cet ozone se partage entre ces deux corps, pour oxyder l'un, pour décomposer l'autre.

De la teinture de gaïac, récemment préparée, ne se colore pas à l'obscurité lorsqu'on l'agite avec de l'air ou avec de l'oxygène; au soleil, la coloration ne se montre que très-lentement; mais lorsqu'on y ajoute de petites quantités d'essence d'amandes amères et qu'on l'agite vivement avec de l'air, elle colore bientôt en bleu à la lumière diffuse; la coloration a lieu très-rapidement au soleil.

On le voit, l'essence d'amandes amères est capable d'ozoniser l'oxygène, comme le fait l'essence de térébenthine; mais tandis que celle-ci peut conserver longtemps l'ozone qu'elle a dissous et ne s'oxyde que lentement, on observe, au contraire, que pour l'essence d'amandes amères l'oxydation suit de près la formation de l'ozone.

On peut pourtant démontrer que dans ce cas il existe un intervalle appréciable entre ces deux phénomènes et que l'ozonisation précède toujours l'oxydation elle-même.

Que l'on prenne une essence d'amandes amères qui ne colore pas la teinture de gaïac en l'absence de l'oxygène et que l'on agite vivement cette essence pendant vingt à trente secondes avec de l'air, à la lumière diffuse, elle aura acquis la propriété de colorer instantanément en bleu foncé la teinture de gaïac ou l'amidon ioduré. Mais que l'on abandonne maintenant cette essence à elle-même à l'abri du contact de l'air, elle perdra au bout de peu de temps (une heure environ) la propriété de bleuir ces réactifs, pour l'acquérir de nouveau par le contact de l'oxygène illuminé. Il résulte de ces faits que l'ozone formé dans ces circon-

stances ne peut rester associé que peu de temps à l'essence d'amandes amères qu'il transforme bientôt en acide benzoïque. La formation de l'ozone semble donc précéder l'oxydation de l'essence.

Une once d'eau a été colorée en bleu très-foncé par du sulfate d'indigo et additionnée de quelques gouttes d'essence d'amandes amères. Ce mélange, agité vivement avec de l'air au soleil, s'est décoloré au bout de sept minutes.

Lorsqu'on agite vivement avec de l'air, à la lumière diffuse, une solution de sulfate manganeux à laquelle on a ajouté préalablement quelques gouttes d'essence d'amandes amères, cette solution ne tarde pas à se colorer en brun par suite de la formation du peroxyde de manganèse hydraté.

Parmi les substances organiques qui absorbent l'oxygène avec la plus grande facilité, il faut compter en première ligne ces combinaisons qui, comme le stibéthyle, renferment à la fois des métaux et des radicaux alcooliques.

J'admets que la condition indispensable de ces oxydations comme des précédentes, c'est la transformation préalable de l'oxygène en ozone. Cependant l'oxydation du stibéthyle à l'air est si facile et si rapide, que l'ozone n'a pas, pour ainsi dire, le temps de s'y montrer à l'état de liberté. On réussit néanmoins à mettre en évidence cette formation préalable de l'ozone en opérant comme il suit. On ajoute quelques gouttes de stibéthyle à de l'eau chargée de sulfate d'indigo et on agite le mélange avec de l'air sec ou avec de l'oxygène. Le liquide bleu se décolore comme si on l'avait agité avec du phosphore, avec de l'essence d'amandes amères ou avec de l'ozone tout formé.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur le mouvement des liquides qui s'observe dans le circuit de la pile voltaïque et sur les relations de ce mouvement avec l'électrolyse; par M. Wiedemann (1).

On se rappelle que dans un premier travail, consacré à l'étude des phénomènes anciennement connus sous le nom d'*endosmose électrique*, M. Wiedemann avait établi les lois suivantes :

1°. Sous l'influence d'un courant voltaïque, les liquides sont transportés du pôle positif vers le pôle négatif.

2°. La quantité de liquide transportée dans l'unité de temps à travers une paroi poreuse est proportionnelle à l'intensité du courant voltaïque et indépendante de l'épaisseur et de la surface de la paroi poreuse.

3°. Cette quantité dépend de la nature du liquide et est d'autant plus grande que la conductibilité est plus faible, toutes choses égales d'ailleurs.

4°. La force qui produit le transport mesurée par la pression qui lui fait équilibre est proportionnelle à l'intensité du courant et à l'épaisseur de la paroi, et inversement proportionnelle à la surface de la paroi.

5°. Cette force est proportionnelle à la résistance électrique du liquide (2).

M. Wiedemann a considéré le transport comme le résultat d'une action spéciale du courant, impossible à expliquer

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCIX, page 177, octobre 1856.

(2) *Voyez* l'extrait du premier Mémoire de M. Wiedemann dans ces *Annales*, 3e série, tome XXXVII, page 242.

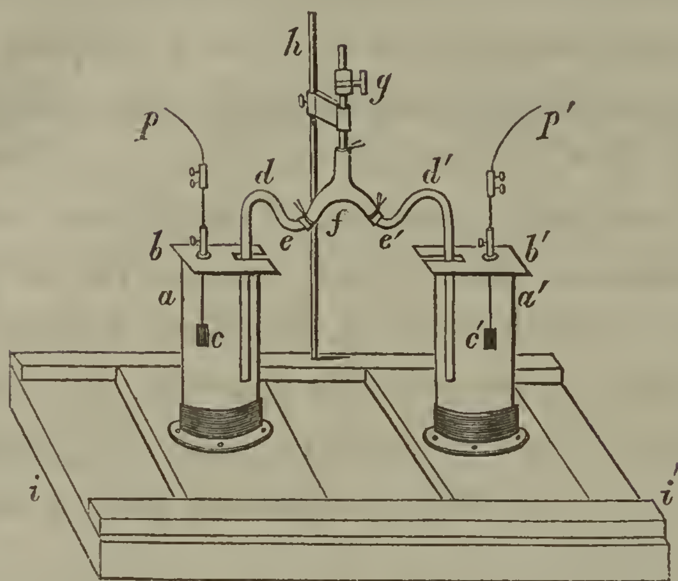
par aucune de ses propriétés connues. M. Graham seul, dans un Mémoire sur la *Force osmotique* (1), s'est montré contraire à cette manière de voir, et a proposé une explication assez compliquée pour laquelle nous renvoyons à son Mémoire. M. de Quintus Icilius, dans son *Traité de physique expérimentale*, a contesté l'exactitude de la loi relative aux résistances électriques; suivant lui, le phénomène du transport ne s'observerait pas dans l'acide sulfurique étendu et s'observerait dans des liquides plus conducteurs. Des expériences, qu'on trouvera plus loin, montrent que cette assertion et par suite l'objection qui en résulte n'ont pas de fondement.

Dans un nouveau travail, M. Wiedemann s'est proposé d'examiner de plus près l'influence que la nature du liquide exerce sur les phénomènes et de joindre à cette étude celle de certaines anomalies de l'électrolyse, signalées d'abord par MM. Daniell et Miller, et ensuite par M. Pouillet. L'explication de ces anomalies, donnée par M. d'Almeida (2), parfaitement juste en elle-même, ne suffit pas à rendre compte de tout. Dans des liqueurs qui demeurent absolument neutres pendant toute la durée de l'électrolyse, il se produit des phénomènes qui semblent encore contredire la théorie de Grotthuss. Il résulte simplement du travail de M. d'Almeida que la présence de l'acide ou de l'alcali mis en liberté par l'action du courant autour de l'une ou de l'autre électrode exerce une influence qu'il importe toujours d'écarter.

Le liquide à décomposer était contenu dans deux vases de verre a et a' fermés à la partie supérieure par des plaques de verre b et b', qui laissaient passage aux deux tubes de verre e et e', et à deux fils de platine p et p', portant à leur partie inférieure les électrodes c et c'. Un tube de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLV, page 5.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LI, page 257.

caoutchouc à trois branches *f* réunissait les deux tubes *e*



et *e'*, et portait à son extrémité supérieure un robinet *g* maintenu dans un support *h*. Après avoir versé le liquide dans les deux vases, on aspirait par l'orifice du robinet *g*, de manière que le liquide montât dans les tubes *e* et *e'* et les remplît absolument sans y laisser de bulles d'air; on fermait alors le robinet et on faisait passer dans l'appareil le courant de 12 à 16 éléments de Daniell. L'expérience durait de dix à douze heures. Lorsqu'elle était terminée, on ouvrait le robinet *g* de manière à laisser retomber tout le liquide dans les deux vases, et on analysait séparément le contenu de chaque vase; par suite de la disposition de l'appareil aucun mélange accidentel n'était à redouter. On déterminait en même temps le poids du métal déposé sur l'électrode négative, la perte de poids de l'électrode positive et le poids de cuivre déposé dans un voltamètre à sulfate de cuivre qui avait fait partie du circuit pendant toute la durée de l'expérience.

Les expériences ont donné les résultats suivants :

Acide sulfurique.

Électrodes en platine.

Trois dissolutions ont été employées. Le dosage des dissolutions a eu lieu par la méthode de Mohr.

	I.	II	III.
Densité des dissolutions avant l'électrolyse..	1,1160	1,072	1,018
Poids de la dissolution positive après l'électrolyse (1)...........................	89,17	99,56	97,28
Poids de la dissolution négative après l'électrolyse..............................	102,16	95,46	93,69
La dissolution positive a *gagné* un poids d'acide sulfurique égal à....................	0,522	0,462	0,299
La dissolution négative a *perdu* un poids d'acide sulfurique égal à....................	0,567	0,452	0,270
Poids du cuivre déposé dans le voltamètre...	2,444	1,916	1,286
Poids d'acide sulfurique équivalent.........	3,086	2,420	1,616

Les nombres qui expriment dans cette expérience le *gain* de la dissolution positive et la *perte* de la dissolution négative étant sensiblement égaux, on en peut prendre la moyenne pour représenter la quantité d'acide transportée du pôle négatif au pôle positif. On obtient ainsi les nombres 0,544, 0,457 et 0,284, et on en conclut que pour 1 équivalent de cuivre déposé il y a eu dans le premier cas 0,1763 d'équivalent d'acide transporté; dans le second cas 0,1888; dans le troisième 0,1763, ou en moyenne 0,1804.

Acide nitrique.

Électrodes de platine.

Deux dissolutions parfaitement pures d'acide nitreux ont été employées. Les dosages ont été faits par la méthode de Mohr.

	I.	II.
Densité de la dissolution avant l'électrolyse........ .	1,0490	1,0291
Poids de la dissolution positive après l'électrolyse....	106,94	97,61
Poids de la dissolution négative après l'électrolyse....	100,65	92,17
La dissolution positive a *gagné* un poids d'acide égal à..	0,503	0,461
La dissolution négative souillée d'acide nitreux produit par le dégagement de l'hydrogène n'a pas été analysée..	"	"
Poids du cuivre déposé dans le voltamètre............	1,998	1,923
Poids d'acide nitrique équivalent......................	3,407	3,245

(1) Tous les poids mentionnés dans les tableaux sont exprimés en grammes.

Pour 1 équivalent de cuivre déposé dans le voltamètre, il a été transporté du pôle négatif au pôle positif une fraction d'équivalent d'acide égale à 0,148 dans la première expérience, et à 0,142 dans la deuxième; moyenne 0,145.

Potasse.

Electrodes de platine.

Deux dissolutions ont été employées. Les dosages ont été faits à l'aide d'une dissolution titrée d'acide oxalique.

	I.	II.
Densité de la dissolution avant l'électrolyse...........	1,0319	1,0281
Poids de la dissolution positive après l'électrolyse.....	83,01	93,82
Poids de la dissolution négative après l'electrolyse.....	87,83	87,79
La dissolution positive a *perdu* un poids de potasse égal à	0,192	0,154
La dissolution négative a *gagné* un poids de potasse égal à..	0,189	0,155
Poids de cuivre déposé dans le voltamètre............	0,628	0,582
Poids de potasse équivalent.........................	0,778	0,718

Pour 1 équivalent de cuivre déposé il a été transporté du pôle positif au pôle négatif une fraction d'équivalent de potasse égale à 0,2448 dans la première expérience et à 0,2152 dans la seconde; moyenne 0,23.

Soude.

Electrodes de platine.

Deux dissolutions ont été employées. Les dosages ont été faits à l'aide d'une dissolution titrée d'acide oxalique.

	I.	II.
Densité de la dissolution avant l'électrolyse..........	1,0624	1,0503
Poids de la dissolution positive après l'électrolyse.....	83,83	103,32
Poids de la dissolution négative après l'électrolyse.....	90,13	97,85
La dissolution positive a *perdu* un poids de soude égal à.	0,113	0,139
La dissolution négative a *gagné* un poids de soude égal à.	0,135	0,115
Poids de cuivre déposé dans le voltamètre...	1,066	1,145
Poids équivalent de soude...............	0,770	0,831

Pour 1 équivalent de cuivre déposé, il a été transporté du pôle positif au pôle négatif une fraction d'équivalent de

soude égale à 0,161 dans la première expérience et à 0,153 dans la seconde; moyenne 0,157.

Sulfate de cuivre.

Electrodes en platine.

On a employé deux dissolutions de sulfate de cuivre, préparé par l'action de l'acide sulfurique pur sur le cuivre et purifié par plusieurs cristallisations successives. On a dosé les dissolutions en précipitant l'oxyde de cuivre par la potasse.

	I.	II.
Densité de la dissolution avant l'électrolyse..........	1,090	1,079
Poids de la dissolution positive après l'électrolyse......	92,79	104,51
Poids de la dissolution négative après l'électrolyse.....	104,78	"
La dissolution positive a *perdu* un poids de cuivre égal à	0,267	0,127
La dissolution négative a *gagné* (1) un poids de cuivre égal à..	0,248	"
Poids de cuivre déposé à l'électrode négative..	1,371	0,682

Pour 1 équivalent de cuivre déposé, il a été transporté du pôle positif au pôle négatif une fraction d'équivalent de cuivre égale à 0,181 dans la première expérience et à 0,186 dans la seconde; moyenne 0,183.

L'électrode positive de platine ayant été remplacée par une électrode de cuivre, on a obtenu des résultats très-différents.

Quatre dissolutions ont été employées. On les a dosées comme les précédentes.

---

(1) Pour estimer le gain total en cuivre de la dissolution négative, on a ajouté au poids du cuivre qu'elle contient après l'électrolyse le poids du cuivre déposé sur l'électrode négative, et on a retranché de cette somme le poids de cuivre qu'aurait contenu un volume égal de dissolution avant l'électrolyse.

	I.	II.	III.	IV.
Densité de la dissolution avant l'électrolyse	1,0827	1,0661	1,0474	1,0415
Poids de la dissolution positive après l'électrolyse	95,41	95,28	88,90	85,86
Poids de la dissolution négative après l'électrolyse	91,43	87,60	81,81	97,52
La dissolution positive a *perdu* (1) un poids de cuivre égal à	0,180	0,155	0,119	0,113
La dissolution négative a *gagné* un poids de cuivre égal à	0,161	0,165	0,124	0,107
Poids de cuivre déposé sur l'électrode négative	0,474	0,450	0,347	0,324

Pour 1 équivalent de cuivre déposé, il a été transporté du pôle positif au pôle négatif une fraction d'équivalent de cuivre égale dans les diverses expériences à :

I....	0,360
II....	0,355
III....	0,321
IV....	0,339
Moyenne....	0,337

Nitrate de cuivre.

Deux dissolutions ont été employées.

Pour électrolyser la première, on a fait usage d'électrodes en platine; pour la seconde, l'électrode positive a été en cuivre.

Les dissolutions ont été préparées en précipitant par le nitrate de baryte tout l'acide sulfurique d'une dissolution de sulfate de cuivre. On a dosé le cuivre à l'état d'oxyde en évaporant et calcinant les dissolutions.

(1) Pour estimer cette perte, on a retranché du poids du cuivre contenu dans la dissolution positive après l'électrolyse le poids du cuivre dissous par suite de l'oxydation de l'électrode positive; et c'est de cette différence qu'on a retranché le poids de cuivre qu'aurait contenu un volume égal de dissolution avant l'électrolyse.

	I.	II.
Densité de la dissolution avant l'électrolyse.	1,0405	1,0674
Poids de la dissolution positive après l'électrolyse.	94,69	93,85
Poids de la dissolution négative après l'électrolyse.	"	85,07
La dissolution positive a *perdu* un poids de cuivre égal à	0,216	0,358
La dissolution négative a *gagné* un poids de cuivre égal à	"	0,321
Poids de cuivre déposé sur l'électrode négative.	0,894	0,922

Pour 1 équivalent de cuivre déposé, il a été transporté du pôle positif au pôle négatif une fraction d'équivalent de cuivre égale à 0,241 lorsqu'on s'est servi d'électrodes de platine et à 0,368 lorsque l'électrode positive a été en cuivre.

Acétate de cuivre.

Expériences peu concluantes par suite d'actions secondaires.

Nitrate d'argent.

Trois dissolutions ont été employées. Pour électrolyser la première, on s'est servi d'électrodes de platine; pour les deux autres, l'électrode positive a été une lame d'argent.

L'argent a été dosé à l'état de chlorure en versant dans la liqueur un excès d'acide chlorhydrique et évaporant.

	I.	II.	III.
Densité de la dissolution avant l'électrolyse.	1,0273	1,0412	1,0379
Poids de la dissolution positive après l'électrolyse.	"	87,35	91,78
Poids de la dissolution négative après l'électrolyse.	94,14	82,7	87,96
La dissolution positive a *perdu* un poids d'argent égal à.	"	0,856	0,533
La dissolution négative a *gagné* un poids d'argent égal à.	0,300	0,838	0,530
Poids d'argent déposé sur l'électrode négative.	1,272	1,582	1,019

Pour 1 équivalent d'argent déposé, il a été transporté du pôle positif au pôle négatif une fraction d'équivalent d'argent égale à 0,236 quand on a fait usage d'électrodes en platine; quand l'électrode positive a été en argent, cette fraction d'équivalent a été égale à 0,535 dans la première expérience et à 0,5214 dans la seconde; moyenne 0,528.

Chlorure de sodium.

Électrodes en platine.

Une seule dissolution a été soumise à l'expérience.

Densité de la dissolution avant l'électrolyse	1,0375
Poids de la dissolution positive après l'électrolyse	99,04
Poids de la dissolution négative après l'électrolyse	95,99
La dissolution positive a *perdu* un poids de sodium égal à	0,164
La dissolution négative a *gagné* un poids de sodium égal à	0,167
Poids de cuivre déposé dans le voltamètre	0,6025
Poids équivalent de sodium	0,4374

Pour 1 équivalent de cuivre déposé dans le voltamètre, il a été transporté du pôle positif au pôle négatif une fraction d'équivalent de sodium égale à 0,378.

Acétate de plomb.

Il se forme dans l'électrolyse, autour de l'électrode positive, du peroxyde de plomb en quantité équivalente au plomb déposé sur l'électrode négative. M. Wiedemann réserve pour une communication ultérieure l'examen détaillé de cette expérience.

Les expériences précédentes confirment la loi énoncée par Daniell : les métaux et les bases sont transportés du pôle positif au pôle négatif; les acides sont transportés du pôle négatif au pôle positif. Elles font aussi ressortir l'influence de l'acide libre développé par l'électrolyse autour de la branche positive et s'accordent entièrement sous ce rapport avec celles de M. d'Almeida. On le reconnaît si l'on compare les effets observés dans l'électrolyse des sels de cuivre ou d'argent, suivant que l'électrode positive est formée de platine ou du métal de la dissolution. D'ailleurs, par suite de la disposition de l'appareil, le transport du liquide, étudié par M. Wiedemann dans son précédent travail, n'a pu se produire. Il s'est produit, au contraire, lorsqu'on a fermé, par une plaque poreuse, l'extrémité supérieure du tube c', qui plonge dans le vase négatif, et

en ayant soin de prendre toujours pour électrode positive le métal de la dissolution, de placer cette électrode tout à fait au fond du vase, et de raccourcir la longueur du tube *e* qui plongeait dans la dissolution, on a rendu impossibles les phénomènes d'endosmose qui auraient eu lieu si la dissolution positive, rendue acide ou simplement plus concentrée par l'électrolyse, était arrivée au contact de la paroi poreuse. Lorsqu'à la place d'un sel on a électrolysé un acide ou un alcali, il a suffi pour écarter cette cause d'erreur de diviser le vase positif par une cloison de verre arrivant presque jusqu'au fond du vase et de placer l'électrode positive en platine d'un côté de la cloison, le tube *e* de l'autre.

On a obtenu de la sorte les résultats suivants :

Acide sulfurique.

	I.	II.
Densité de la dissolution....................	1,0625	1,0401
Poids de la dissolution négative avant l'électrolyse.....	126,12	124,35
Volume de la même dissolution (1).................	118.6	119,53
Poids de la dissolution négative après l'électrolyse.....	128,37	125,69
Volume de la même dissolution....................	121,4	121,04
La dissolution négative a *perdu* un poids d'acide sulfurique égal à.............	0,629	0,170
Son volume a augmenté de.......................	2,80	1,51
Poids du cuivre déposé dans le voltamètre............	3,770	1,174
Poids équivalent d'acide sulfurique....................	4,760	1,483

Pour 1 équivalent de cuivre déposé dans le voltamètre, il a été transporté du pôle négatif au pôle positif une fraction d'équivalent d'acide égale à 0,132 dans la première expérience et à 0,115 dans la seconde. De plus, le volume de la dissolution négative a augmenté, durant le même temps, de $0^{cc},588$ dans la première expérience et de $1^{cc},020$ dans la seconde. Ces volumes contiennent 0,045 et 0,048 d'équivalent d'acide sulfurique; par conséquent s'il n'y

(1) Tous les volumes indiqués dans les tableaux sont exprimés en centimètres cubes.

avait pas eu de transport du liquide, les pertes en acide sulfurique de la dissolution négative eussent été, dans la première expérience, $0,132 + 0,045 = 0,177$ d'équivalent, et dans la seconde, $0,115 + 0,048 = 0,163$; nombres qui s'accordent très-bien avec les résultats de la première série d'expériences. (*Voyez* page 227.)

Acide nitrique.

Comme la dissolution négative se charge toujours de composés nitreux pendant l'électrolyse, c'est la dissolution positive qui a dû être examinée.

Densité de la dissolution	1,0142
Poids de la dissolution positive avant l'électrolyse	96,73
Poids de la dissolution positive après l'électrolyse	93,45
Volume de la même dissolution avant l'électrolyse	95,38
Volume de la même dissolution après l'électrolyse	91,89
Diminution de volume	3,49
Poids d'acide nitrique gagné	0,395
Poids du cuivre déposé dans le voltamètre	2,269
Poids équivalent d'acide nitrique	3,867

Pour 1 équivalent de cuivre déposé dans le voltamètre, il a été transporté du pôle négatif au pôle positif 0,102 d'équivalent d'acide nitrique et le volume de la dissolution négative a augmenté de $0^{cc},902$. Cet accroissement de volume contient 0,022 d'équivalent d'acide nitrique, et par conséquent s'il n'y avait pas eu de transport, la dissolution positive aurait gagné 0,124 d'équivalent d'acide.

Sulfate de cuivre.

	I.	II.	III.
Densité de la dissolution avant l'électrolyse	1,0963	1,0814	1,0604
Volume de la dissolution négative avant l'électrolyse	106,34	106,19	110,4
Volume de la dissolution négative après l'électrolyse	119,43	118,40	126,33
Accroissement de volume de la dissolution négative	13,09	12,21	15,93
Poids de cuivre *gagné* par la dissolution négative	0,889	0,673	0,696
Poids de cuivre déposé sur l'électrode négative	1,181	0,904	0,923

Pour 1 équivalent de cuivre déposé sur l'électrode négative, il a été transporté du pôle positif au pôle négatif une fraction d'équivalent de cuivre égale à 0,753 dans la première expérience, à 0,745 dans la seconde, et à 0,754 dans la troisième. L'accroissement correspondant du volume de la dissolution négative a été dans ces trois expériences de $11^{cc},09$, $13^{cc},51$ et $17^{cc},26$. On conclut de ces nombres et de la composition de la dissolution que, s'il n'y avait pas eu transport de la dissolution, le gain en cuivre de la dissolution négative eût été 0,333 d'équivalent dans la première expérience, 0,323 dans la deuxième, et 0,363 dans la troisième.

Nitrate de cuivre.

	I.	II.	III.	IV.
Densité de la dissolution avant l'électrolyse	1,0689	1,0602	1,0536	1,0353
Volume de la dissolution négative avant l'électrolyse	97,50	97,33	115,81	98,04
Volume de la dissolution négative après l'électrolyse	100,51	101,7	122,1	100,58
Accroissement de volume de la dissolution négative	3,01	4,36	6,10	2,54
Poids de cuivre *gagné* par la dissolution négative	0,626	0,859	0,920	0,264
Poids de cuivre déposé sur l'électrode négative	1,453	1,903	1,977	0,550

Pour 1 équivalent de cuivre déposé sur l'électrode négative, il a été transporté du pôle positif au pôle négatif une fraction d'équivalent de cuivre égale à 0,431 dans la première expérience, à 0,454 dans la seconde, à 0,465 dans la troisième, et à 0,480 dans la quatrième, avec un volume de liquide égal dans ces quatre expériences à $2^{cc},07$, $2^{cc},291$, $3^{cc},086$, $4^{cc},618$. On conclut de là que si le transport du liquide n'avait pas eu lieu, le gain en cuivre de la dissolution négative eût été 0,374 d'équivalent dans la première expérience, 0,396 dans la deuxième, 0,398 dans la troisième, et 0,414 dans la quatrième.

Nitrate d'argent.

	I.	II.	III.
Densité de la dissolution.....	1,0705	1,0703	1,0265
Volume de la dissolution négative avant l'électrolyse............................	104,18	97,14	99,82
Volume de la dissolution négative après l'électrolyse............................	109,91	104,74	112,77
Accroissement de volume de la dissolution négative............................	5,73	7,60	12,96
Poids d'argent *gagné* par la dissolution négative............................	1,424	1,814	0,908
Poids d'argent déposé sur l'électrode négative.	2,239	2,765	1,342

Pour 1 équivalent d'argent déposé sur l'électrode négative il a été transporté du pôle positif au pôle négatif 0,636 d'équivalent d'argent dans la première expérience; 0,656 dans la seconde, et 0,677 dans la troisième, et un volume de liquide successivement égal à 2^{cc},559, 2^{cc},749, 9^{cc},650. Il résulte de là que si le transport du liquide n'avait pas eu lieu, le gain en argent de la dissolution négative eût été 0,506 d'équivalent dans la première expérience, 0,517 dans la seconde, et 0,493 dans la troisième.

Les expériences précédentes suffisent à écarter une explication assez simple des phénomènes qui s'était d'abord présentée à l'esprit de M. Wiedemann. Si le courant se partageait en deux fractions très-inégales, dont la plus grande, transmise par le sel, le décomposerait, et conformément aux idées reçues transporterait 1 équivalent de métal au pôle négatif, tandis que la plus petite électrolyserait une quantité d'eau insignifiante et en transporterait mécaniquement vers le pôle négatif une quantité assez considérable, tout paraîtrait expliqué : l'eau transportée au pôle négatif y remplaçant une partie de la dissolution , on comprendrait comment il se fait que la quantité de métal transportée au pôle négatif soit toujours moindre que 1 équivalent. Mais, s'il en était ainsi, en interposant une paroi poreuse, on empêcherait l'eau transportée au pôle

négatif de chasser vers le pôle positif un volume égal de dissolution et par conséquent on devrait trouver dans la branche négative de l'appareil 1 équivalent entier du métal gagné pendant l'électrolyse. Cette conclusion étant contredite par l'expérience, l'explication ne peut être soutenue.

Les faits suivants ressortent d'ailleurs avec évidence de l'inspection des tableaux numériques :

1°. La quantité de base ou de métal transportée au pôle négatif *lorsqu'une paroi poreuse est interposée,* est à peu près indépendante du degré de concentration, *au moins entre de certaines limites.*

2°. La quantité de base ou de métal transportée au pôle négatif est augmentée par la présence d'une paroi poreuse. La même influence diminue la quantité d'acide transportée au pôle positif, dans le cas de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique.

3°. Dans le cas où l'on emploie une paroi poreuse, une certaine quantité du liquide est en outre mécaniquement transportée du pôle positif au pôle négatif. Ce transport s'observe aussi bien avec les dissolutions acides les plus conductrices qu'avec les dissolutions salines.

4°. Si l'on admet que l'accroissement de volume de la dissolution négative résulte uniquement du transport d'une certaine quantité de dissolution non décomposée, on voit que les quantités de dissolution transportées sont à peu près en raison inverse de la richesse saline de la dissolution, et par conséquent *contiennent des quantités de sel à peu près égales.*

5°. Si l'on retranche ces quantités des quantités totales de sel transportées dans le cas d'une paroi poreuse, on obtient les quantités qui seraient transportées si la paroi poreuse n'existait pas.

6°. La quantité totale de sel transportée dans le cas d'une paroi poreuse et la quantité contenue dans la portion du liquide qui est transportée sans décomposition, aug-

mentent un peu quand on étend d'eau la dissolution. (Voir les expériences sur le nitrate de cuivre et le nitrate d'argent.)

On pourrait croire que dans le cas d'une paroi poreuse l'action du courant est la somme de deux actions distinctes : il y aurait d'une part décomposition du sel et transport du métal comme à l'ordinaire, et en outre transport d'une certaine quantité du liquide non décomposé à travers la paroi. Il semble cependant difficile d'admettre que les deux effets soient absolument indépendants l'un de l'autre.

Après avoir discuté la théorie de M. Hittorff (1), et l'avoir écartée comme introduisant dans la question deux indéterminées inutiles, les chemins relatifs parcourus par les éléments de l'électrolyte, M. Wiedemann expose une théorie de M. Schœnbein qu'il nous paraît inutile de reproduire, et développe ensuite ses vues propres comme il suit :

« Si nous ne sommes pas encore absolument autorisés à admettre l'hypothèse d'une électricité unique (l'électricité positive), nous voyons au moins dans bien des cas l'électricité positive se manifester spécialement d'une manière remarquable. Sans doute les expériences classiques de M. Riess nous ont appris que ni la forme des figures de Lichtenberg produites par l'électricité positive, ni l'apparence plus remarquable encore des aigrettes positives qui s'observent à l'extrémité des pointes métalliques, n'indiquent avec certitude une différence essentielle dans le mode de propagation des deux fluides. Les observations de M. Van Breda démontrent également que l'inégale combustion des pointes de charbon dans l'arc galvanique est due principalement à des causes secondaires. Néanmoins le mouve-

(1) Les principes de la théorie de M. Hittorff sont mentionnés dans le Mémoire de M. d'Alméida sur la décomposition des sels, insérés dans ces *Annales*, 3e série, tome LI, page 257.

ment des substances traversées par un courant ayant lieu dans le sens de l'électricité positive, que cette électricité provienne d'une machine électrique à vapeur ou d'une pile voltaïque, il semble que la direction du mouvement de l'électricité positive exerce une influence prépondérante. L'apparence lumineuse due aux courants d'induction dans le vide que M. Gaugain a observée le premier et qu'a expliquée M. Riess, indique une différence du même genre.

» Je pense que le courant qui pénètre par le pôle positif dans la dissolution saline se divise en deux parties, dont l'une, de beaucoup la plus considérable, est transmise par le sel; l'autre, presque toujours négligeable au point de vue des effets électrolytiques, est transmise par le dissolvant. Cette hypothèse résulte de la mauvaise conductibilité de l'eau pure, et du grand accroissement de conductibilité que détermine la présence d'une très-petite quantité de sel.

» Les phénomènes de l'*électrolyse pure*, dans cette manière de voir, se réduiraient simplement à l'attraction de l'élément électronégatif du sel (oxygène et acide anhydre) par l'électricité que le pôle positif verse dans la dissolution. Le métal de la première molécule saline, séparé ainsi de l'acide et de l'oxygène, resterait immobile, et, conformément à la théorie de Grotthuss, se combinerait avec l'acide et l'oxygène naissant de la seconde molécule, *mais sans changer de place*. Il en serait de même dans toute la série des molécules consécutives, de telle façon que le métal de la dernière molécule se déposerait sur l'électrode négative. L'acide et l'oxygène, mis en liberté à l'électrode positive, se dégageraient ou se dissoudraient en se combinant avec le métal de l'électrode, si cela était possible.

» De cette manière une dissolution de sulfate de cuivre, par exemple, contiendrait après l'électrolyse au pôle positif un équivalent de sel de plus qu'avant l'expérience, tandis qu'au pôle positif les sommes des poids du cuivre précipité

sur l'électrode et du cuivre dissous dans la liqueur demeureraient constantes.

» Dans l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu, les choses se passeraient d'une façon analogue : après l'électrolyse il y aurait au pôle positif un équivalent d'acide de plus et au pôle négatif un équivalent de moins qu'avant l'expérience. Dans l'électrolyse de la soude ou de la potasse la richesse alcaline de la dissolution demeurerait au contraire constante.

» A l'action électrolytique pure s'ajoute une autre action du courant que nous pouvons désigner sous le nom d'action mécanique. Le courant transporte toutes les substances qu'il rencontre sur son chemin du pôle positif vers le pôle négatif. Ainsi le sel dissous est transporté, et ce phénomène tend à diminuer la concentration au voisinage du pôle positif. Mais en même temps le dissolvant (l'eau) est transporté dans la même direction, et si l'on peut négliger l'action *électrolytique* de la petite partie du courant qui traverse le dissolvant, on ne peut en négliger l'action *mécanique* qui se manifeste avec bien plus d'énergie. J'ai démontré en effet, dans un précédent travail, qu'un courant peut transporter dans un temps donné, du pôle positif au pôle négatif, un volume d'eau triple du volume des gaz détonants qu'il dégage dans le voltamètre. Ainsi, pour 1 gramme d'eau décomposée il y aurait près de 6 kilogrammes d'eau transportée.

» S'il n'y a pas de paroi poreuse, l'eau et le sel transportés s'accumulent au pôle négatif, et pour que l'équilibre hydrostatique subsiste il faut qu'un volume égal de dissolution non décomposée passe du côté du pôle positif. La paroi poreuse s'oppose à ce dernier phénomène et permet de déterminer la proportion de liquide transportée.

» On peut aisément comprendre, d'après ces considérations, pourquoi *entre de certaines limites* l'accroissement

de volume qu'éprouve la dissolution voisine du pôle négatif est inversement proportionnel à la concentration de la liqueur.

» Nous pouvons admettre, en effet, que si l'on double la quantité d'une certaine matière répandue dans un espace donné, la conductibilité sera aussi doublée. Cela résulte de ce qu'en dissolvant dans l'eau distillée de petites quantités de sel, on obtient des liqueurs dont la conductibilité est sensiblement proportionnelle à la quantité de sel dissoute. Supposons maintenant qu'un courant d'intensité I traverse une dissolution formée d'une quantité α de sel et d'un volume déterminé d'eau. Soit λ_e la résistance de l'eau; si λ_s est celle du sel, en supposant que le poids du sel dissous soit égal à l'unité, on pourra représenter par $\frac{\lambda_s}{\alpha}$ la résistance du sel qui existe dans la dissolution considérée, et si i_e et i_s sont les intensités des fractions du courant respectivement transmises par l'eau et par le sel, on aura, en vertu de formules connues,

$$i_e = \frac{\mathrm{I}\,\frac{\lambda_s}{\alpha}}{\lambda_e + \frac{\lambda_s}{\alpha}}.$$

» Comme la résistance de l'eau est très-grande par rapport à celle du sel, cette formule se réduit sensiblement à

$$i_e = \frac{\mathrm{I}\,\lambda_s}{\alpha\lambda_e}.$$

» Il suit de là qu'entre de certaines limites l'intensité de la fraction du courant que l'eau transmet est en raison inverse de la quantité de sel dissoute, et comme j'ai démontré que les quantités de liquide mécaniquement transportées sont proportionnelles aux intensités des courants, la quantité d'eau transportée au pôle négatif, ou, ce qui revient au même, l'accroissement de volume de la dissolution

négative, doit être pareillement en raison inverse de la quantité de sel dissoute.

» Ces raisonnements supposent que la résistance de l'eau est très-grande par rapport à celle du sel, et que la dissolution du sel ne change pas sensiblement le volume de l'eau. Il n'en est pas tout à fait ainsi; la quantité d'eau contenue dans un volume donné diminue à mesure qu'augmente la proportion du sel dissous, et par conséquent la quantité du liquide transporté doit diminuer un peu plus vite que ne l'indiquerait la loi précédente. C'est ce qui résulte effectivement des expériences qu'on a vues plus haut.

» On peut, à l'aide des considérations précédentes, déterminer les quantités d'eau et de sel simultanément transportées dans une dissolution donnée. »

Le tableau suivant contient quelques données de ce genre.

NATURE DU SEL DISSOUS.	QUANTITÉ de sel anhydre contenue dans 1 litre de la dissolution.	POIDS de sel transporté pour 100 grammes de métal déposé au pôle négatif.	VOLUME de l'eau transportée.
	gr	gr	cc
Sulfate de cuivre.......	79,68	183	1330
Nitrate de soude.......	93,68	127	181
Nitrate d'argent........	170,00	100	120

Ces résultats paraissent dans une liaison évidente avec les lois établies par M. Wiedemann dans son précédent Mémoire et rappelées au commencement de celui-ci. La force qui produit le transport étant proportionnelle à la résistance spécifique du liquide, et cette résistance étant elle-même entre de certaines limites en raison inverse de la quantité de sel dissoute, on comprend pourquoi l'accrois-

sement de volume de la dissolution négative est en raison inverse de la richesse saline de la dissolution. Cependant il est utile de ne pas se borner à cette simple considération, et d'examiner de plus près les phénomènes qui se passent lorsqu'on fait usage d'une paroi poreuse.

On peut assimiler une paroi poreuse à un système de tubes très-capillaires, et considérer comme applicables à cette paroi les lois de l'écoulement des liquides à travers les tubes capillaires démontrées par M. Poiseuille et M. Hagen. On sait que, d'après les expériences concordantes de ces deux physiciens, la quantité de liquide qui sous l'influence d'une pression h s'écoule dans l'unité de temps par un tube capillaire de longueur l et de rayon r, est exprimée par la formule

$$q = \frac{hr^4}{zl},$$

où z est une constante qui dépend de la viscosité du liquide.

Cette formule a été donnée par M. Hagen comme par M. Poiseuille, simplement à titre de formule empirique, mais on peut la justifier par les considérations suivantes : L'intérieur du tube capillaire doit être regardé comme revêtu d'une couche liquide infiniment mince, adhérente à la paroi et conséquemment immobile; à partir de cette couche jusqu'à l'axe du tube, la vitesse des molécules va en augmentant, de telle façon que les molécules situées à des distances égales de l'axe aient toutes des vitesses égales. Ces vitesses sont d'ailleurs parallèles à l'axe du tube. Il suit de là qu'on peut comparer le liquide à un système de cylindres concentriques qui glissent les uns dans les autres sous l'influence de la pression exercée et de leur frottement réciproque. Comme le frottement augmente avec la vitesse, les vitesses des divers cylindres deviennent bientôt constantes; si on désigne par v la vitesse d'une molécule située à une distance ρ de l'axe du tube, il est facile de voir que

16.

la différence des frottements exercés sur cette molécule par les molécules du cylindre extérieur et du cylindre intérieur à celui dont elle fait partie, est proportionnelle à $\frac{d^2 v}{d\rho^2}$, et peut en conséquence se représenter par

$$k \frac{d^2 v}{d\rho^2}.$$

Cette différence est d'ailleurs une force accélératrice qu'on doit ajouter à celle qui résulte de la pression extérieure. Si l'on représente par h la pression rapportée à l'unité de surface, la pression exercée sur l'orifice du tube sera $\pi r^2 h$ et la force accélératrice qui en résulte s'obtiendra en divisant cette expression par la masse du liquide contenu dans le tube, laquelle est égale à $\pi r^2 l \delta$, si l'on appelle δ la densité du liquide. Par conséquent la force accélératrice totale est

$$\frac{h}{l\delta} + k \frac{d^2 v}{d\rho^2}.$$

Lorsque les vitesses sont devenues constantes, les forces accélératrices sont nulles, ce qui donne

$$\frac{h}{l\delta} + k \frac{d^2 v}{d\rho^2} = 0.$$

En intégrant une fois et remarquant que, la vitesse des molécules situées sur l'axe étant un maximum, $\frac{dv}{d\rho}$ doit être nul en même temps que ρ, il vient

$$\frac{dv}{d\rho} = -\frac{h\rho}{kl\delta}.$$

La seconde intégration donne, en remarquant que v est nul sur la paroi du tube, c'est-à-dire pour $\rho = r$,

$$v = \frac{h}{2k\delta l}(r^2 - \rho^2).$$

On conclut de là que le volume de liquide qui s'écoule durant l'unité de temps est

$$V = \int_0^r 2\pi\rho\delta v d\rho = \int_0^r \frac{\pi h}{kl}(r^2\rho - \rho^3)d\rho = \frac{1}{4}\frac{\pi h r^4}{l\delta k},$$

formule qui s'accorde entièrement avec celle de M. Poiseuille et de M. Hagen, mais dans laquelle la valeur de la constante est nettement définie.

Il est évident, d'après la composition de la formule, que pour divers liquides la constante k est proportionnelle aux temps que des poids égaux de ces liquides mettent à traverser un même tube capillaire sous l'influence d'une même pression. On peut lui donner le nom de *constante de la viscosité* ou simplement de *viscosité*.

M. Wiedemann a déterminé la constante k pour divers liquides en les faisant passer sous l'influence d'une pression constante à travers un tube capillaire de longueur et de diamètre connus. La pression constante s'obtenait à l'aide d'un ballon rempli d'air à une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique. Le tube capillaire était réuni par des tubes de caoutchouc à des tubes plus larges remplis comme lui du liquide expérimenté et communiquant l'un avec l'atmosphère extérieure, l'autre avec le ballon à air comprimé. Toute cette partie de l'appareil était plongée dans un grand vase rempli d'eau à une température constante. En prenant pour unité la valeur de la constante k relative à l'eau distillée, on a obtenu les résultats suivants.

Sulfate de cuivre.

POIDS DE SULFATE ANHYDRE (1) cristallisé à 5 atomes d'eau contenu dans 1000 centimèt. cubes de la dissolution.	DENSITÉ.	VALEUR DE k.	TEMPÉRATURE des expériences.
0,00 (eau pure).	1,000	1,000	15,0°
31,17 ($\frac{1}{4}$ d'équivalent).	1,0236	1,068	"
62,34 ($\frac{1}{2}$ d'équivalent).	1,0424	1,148	"
77,92 ($\frac{5}{8}$ d'équivalent).	1,0501	1,184	"
93,51 ($\frac{3}{4}$ d'équivalent).	1,0618	1,224	"
124,68 (1 d'équivalent).	1,0809	1,334	"
155,85 ($\frac{5}{4}$ d'équivalent).	1,1003	1,439	"
187,02 ($\frac{3}{2}$ d'équivalent).	1,1192	1,551	"
0,00	"	1,000	19,0
187,02	"	1,551	19,0
"	"	1,474	21,0
"	"	1,268	25,2
"	"	1,079	35,0
"	"	1,008	38,0
"	"	0,8152	50,9
"	"	0,6828	62,5
"	"	0,6146	70,2
"		0,5917	74,0

(1) Tous les poids sont comme ci-dessus exprimés en grammes.

Nitrate de cuivre.

POIDS DE NITRATE ANHYDRE contenu dans 1000 centimètres cubes de la dissolution	DENSITÉ.	VALEUR DE k.	TEMPÉRATURE des expériences.
0,00	1,00000	1,000	14,5-14°
24,47	1,02052	1,033	"
45,81	1,03840	1,068	"
68,72	1,05716	1,112	"
91,63	1,07684	1,156	"

Nitrate d'argent.

POIDS DE NITRATE ANHYDRE contenu dans 1000 centimètres cubes de la dissolution.	DENSITÉ.	VALEUR DE k.	TEMPÉRATURE des expériences.
0,0	1,0000	1,000	16,6-16°,7
42,5 ($\frac{1}{4}$ d'équivalent).	1,0346	1,005	"
53,3 ($\frac{1}{3}$ d'équivalent).	1,0467	1,010	"
85,0 ($\frac{1}{2}$ d'équivalent).	1,0691	1,015	"
127,5 ($\frac{3}{4}$ d'équivalent).	1,1020	1,025	"
170,0 (1 équivalent).	1,1320	1,028	"

Acide sulfurique.

POIDS D'ACIDE MONOHYDRATÉ contenu dans 1000 centimètres cubes de la dissolution.	DENSITÉ.	VALEUR DE k.	TEMPÉRATURE des expériences.
0,0	1,0000	1,000	20°
33,7	1,0201	1,060	"
59,0	1,0362	1,097	"
114,2	1,0722	1,207	"
228,3	1,1419	1,500	"
458,4	1,2699	2,314	"
748,3	1,4207	3,975	"
922,6	1,5091	6,064	"
1240,4	1,6647	14,140	"
1839,6	1,8396	21,640	"

Potasse.

POIDS DE POTASSE ANHYDRE contenu dans 1000 centimètres cubes de la dissolution.	DENSITÉ.	VALEUR DE k.	TEMPÉRATURE des expériences.
0,00	1,0000	1,000	16,6
31,67	1,0411	1,075	"
62,25	1,0783	1,180	"
92,51	1,1137	1,290	"
123,68	1,1479	1,421	"

Soude.

POIDS DE SOUDE ANHYDRE contenu dans 1000 centimètres cubes de la dissolution.	DENSITÉ.	VALEUR DE k.	TEMPÉRATURE des expériences.
0,00	1,0000	1,000	15°,1
41,85	1,0383	1,159	
66,09	1,0596	1,320	"

Nitrate d'ammoniaque.

POIDS DE NITRATE CRISTALLISÉ contenu dans 1000 millimètres cubes de la dissolution.	DENSITÉ.	VALEUR DE k.	TEMPÉRATURE des expériences.
0	1,000"	1,0000	15,1
25	1,0116	0,9703	"
50	1,0212	0,9555	"

On remarquera dans ces tableaux que la viscosité augmente plus vite que la quantité de sel, d'acide ou d'alcali dissous et qu'elle diminue très-rapidement à mesure que la température s'élève. Le nitrate d'ammoniaque diminue la viscosité de l'eau, ainsi que M. Poiseuille l'avait déjà remarqué.

M. Wiedemann a déterminé les résistances spécifiques des divers liquides dont il avait mesuré les viscosités. Ces déterminations ont été faites en prenant, pour terme de comparaison, un fil de platine d'un demi-millimètre de diamètre, et tenant compte de la polarisation des électrodes. Les résultats des expériences sont contenus dans les tableaux suivants où P représente le poids de sel, d'acide ou d'alcali contenu dans 1 litre de la dissolution (1), θ la

(1) Ces poids sont ceux des mêmes sels cristallisés ou anhydres que dans les tableaux des pages 246 à 248.

température et R la résistance rapportée à celle du platine.

Sulfate de cuivre.

P		θ	R
31,17 gr	(¼ d'équivalent).	18 à 20°	7805
62,34	(½ d'équivalent).	Id.	4202
77,92	(⅝ d'équivalent).	Id.	3514
93,51	(¾ d'équivalent).	Id.	3178
124,68	(1 équivalent).	Id.	2567
155,85	(1 ¼ d'équivalent).	Id.	2181
187,02	(1 ½ d'équivalent).	Id.	1936
Id.	Id.	20,2	1907
Id.	Id.	26,2	1715
Id.	Id.	37,5	1419
Id.	Id.	51,5	1251
Id.	Id.	60,0	1047
Id.	Id.	75,6	894

Nitrate de cuivre.

24,47	(¼ d'équivalent).	14 à 15°	3981
45,81	(½ d'équivalent).	Id.	2227
68,72	(¾ d'équivalent).	Id.	1605
91,63	(1 équivalent).	Id.	1348

Nitrate d'argent.

42,5	(¼ d'équivalent).	16°	3273
53,5	(½ d'équivalent).	Id.	2566
85,0	(½ d'équivalent).	Id.	1771
127,5	(¾ d'équivalent).	Id.	1294
170,0	(1 équivalent).	Id.	1019

Acide sulfurique.

P	R	P	R
3,37 gr	499,0	74,83	108,3
5,90	283,5	92,26	151,9
11,42	147,2	124,04	322,7
22,82	880,7	183,96	508,0
45,84	795,6		

Potasse.

P	R	P	R
31,67 gr	430,4	92,51	170,9
62,25	230,7	123,68	142,0

Nitrate d'ammoniaque.

P	R
25 gr	193,1
50	102,4
100	53,5

Ces nombres permettent de vérifier si les résultats établis dans le présent travail s'accordent avec la loi formulée dans le premier Mémoire de M. Wiedemann, relativement à l'influence de la conductibilité sur le phénomène du transport. Suivant cette loi, si l'on représente par λ la résistance spécifique, par h la pression capable de faire équilibre à la force qui produit le transport, ces deux quantités sont proportionnelles entre elles. D'autre part, on a vu plus haut que la quantité de liquide transportée m est en raison inverse de la proportion de sel dissoute G; et les considérations développées, page 244, conduisent à la formule

$$V = \frac{m}{s} = \frac{1}{4}\,\frac{\pi h r^4}{lks};$$

d'où l'on conclut

$$h = \frac{4l}{\pi r^4}\,km.$$

En d'autres termes, la pression qui fait passer dans l'unité de temps une quantité m de liquide à travers une paroi poreuse, est proportionnelle au produit de la quantité m par la constante de la viscosité. Il est facile de conclure de ces diverses proportions que la résistance est *proportionnelle au quotient de la viscosité par la quantité de sel dissoute*, ou que l'expression $\frac{G\lambda}{k}$ est constante.

Si l'on calcule cette expression pour les diverses dissolutions employées, on trouve que, pour les dissolutions de sulfate de cuivre, le poids de sel contenu dans 1 litre de dissolution variant de $31^{gr},17$ à $187^{gr},02$, la valeur de $\frac{G\lambda}{k}$ varie de 22,8 à 24,2;

Pour les dissolutions de nitrate de cuivre, le poids de sel contenu dans 1 litre de dissolution variant de $24^{gr},5$ à $91^{gr},6$, la valeur de $\frac{G\lambda}{k}$ varie de 94,3 à 106,9;

Pour les dissolutions de nitrate d'argent, le poids du sel contenu dans 1 litre de dissolution variant de $42^{gr},5$ à 170 grammes la valeur de $\frac{G\lambda}{k}$ varie de 138 à 168;

Pour les dissolutions de potasse, le poids d'alcali contenu dans 1 litre de dissolution variant de $31^{gr},7$ à $123^{gr},6$, la valeur de $\frac{G\lambda}{k}$ varie de 122 à 126,7;

Pour les dissolutions de nitrate d'ammoniaque, le poids de sel contenu dans 1 litre de dissolution variant de 25 à 100 grammes, la valeur de $\frac{G\lambda}{k}$ varie de 497 à 571;

Pour une même dissolution de sulfate de cuivre, portée successivement à diverses températures, la viscosité et la résistance varient à peu près dans le même rapport.

L'acide sulfurique fait seul exception, ou du moins l'expression $\frac{G\lambda}{k}$ n'est sensiblement constante que pour des dissolutions extrêmement étendues.

On remarque d'ailleurs que l'expression dont il s'agit est d'autant plus constante que la masse du liquide transporté est plus considérable, ou, ce qui revient au même, que la dissolution est plus étendue. Par conséquent, on peut admettre que *la conductibilité d'une dissolution étendue est directement proportionnelle à la richesse saline et inversement proportionnelle à la viscosité.*

Cette loi remarquable est expliquée par M. Wiedemann de la manière suivante :

« Le courant, dit-il, qui traverse une dissolution se partage entre le dissolvant et le corps dissous; l'un et l'autre sont à la fois décomposés et mécaniquement transportés du pôle positif au pôle négatif. Ces deux actions d'ailleurs, la décomposition électrochimique et le transport mécanique, se réduisent à un déplacement des substances traversées par le courant. Si l'on admet, au moins jusqu'à ce que le contraire soit prouvé, que la totalité du courant est dépensée à produire ces deux actions, le courant ne peut rencontrer d'autre résistance que celle des forces qui s'opposent à l'électrolyse ou au transport mécanique.

» Dans l'électrolyse le courant doit triompher de l'affinité qui réunit les deux éléments de l'électrolyse..... La partie de la résistance qui est due à cette cause ne peut jusqu'ici se déterminer en aucune façon.

» Dans le transport mécanique, on doit distinguer le transport du dissolvant et le transport du corps dissous. Mais on peut aussi considérer le phénomène comme résultant du transport simultané d'une certaine quantité de dissolution non altérée dans sa composition et d'une certaine quantité du corps dissous. Nous connaissons les obstacles qui s'opposent au mouvement de la dissolution non altérée : ce sont les forces qui peuvent exercer, en général, une influence sur le mouvement de la liqueur, en d'autres termes, c'est la viscosité. Nous n'avons, au contraire, aucune mesure des obstacles que peut rencontrer le mouvement du corps dissous qui s'exécute simultanément avec le transport de la dissolution non altérée. Les molécules du corps dissous doivent être séparées des molécules voisines de la dissolution, et si la force qui s'oppose à cette séparation est dans un rapport étroit avec la viscosité, elle ne lui est cependant pas égale. Mais si, comme cela a lieu pour les dissolutions de sulfate de cuivre, le transport de la

dissolution non altérée est de beaucoup le plus important, la dépense de force nécessaire pour effectuer ce transport est la principale cause de la résistance, de façon que la résistance doit dépendre à peu près uniquement de la quantité de liquide transportée et de la viscosité. Il en est autrement dans le cas du nitrate de cuivre et du nitrate d'argent, où la quantité de dissolution non altérée, qui est transportée par le courant, n'a pas la même importance par rapport à la quantité de sel simultanément transportée..... Dans le cas de l'acide sulfurique étendu, la masse de liquide transportée est très-petite, et la résistance que rencontre le courant est due presque uniquement aux affinités chimiques, d'où il résulte que la loi en question ne se vérifie plus. »

Note sur un passage du Mémoire précédent; par M. Verdet.

Les calculs de M. Wiedemann sur le mouvement d'un liquide dans un tube capillaire ne sont pas entièrement exacts. Premièrement, en supposant que les frottements exercés sur les deux surfaces d'un des cylindres dans lesquels il conçoit le liquide décomposé sont respectivement proportionnels à $\frac{dv}{d\rho}$ et à $\frac{d\left(v+\frac{dv}{d\rho}d\rho\right)}{d\rho}$ et leur différence à $\frac{d^2 v}{d\rho^2}$, M. Wiedemann ne tient pas compte de l'inégale étendue des surfaces sur lesquelles ces frottements ont lieu. En second lieu, l'expression $k\,\frac{d^2 v}{d\rho^2}$ n'est pas la force *accélératrice*, mais la force *motrice* à laquelle une molécule du liquide est soumise par suite du frottement; pour avoir la force accélératrice, il faudrait diviser cette expression par la masse de la molécule. Néanmoins la justesse des conclusions générales de M. Wiedemann n'est pas affectée par ces inexactitudes.

Considérons, en effet, parmi les cylindres infiniment petits dans lesquels on peut concevoir le liquide décomposé, deux cylindres consécutifs; appelons l leur longueur commune, ρ le rayon de

leur surface commune, et v la vitesse du cylindre intérieur. Le frottement du cylindre intérieur contre le cylindre extérieur sera évidemment proportionnel à l'aire de la surface frottante $2\pi l\rho$, et si l'on admet qu'il soit proportionnel à la différence des vitesses, il pourra être représenté par

$$-2K\pi l\rho\frac{dv}{d\rho}.$$

Le cylindre que nous avons considéré comme extérieur est enveloppé d'un autre cylindre de la part duquel il éprouve un frottement, qui aura pour valeur celle de l'expression précédente, lorsqu'on en aura changé le signe et qu'on y aura mis $\rho+d\rho$ à la place de ρ, savoir

$$2K\pi l(\rho+d\rho)d\frac{\left(v+\frac{dv}{d\rho}d\rho\right)}{d\rho}=2K\pi l\left[\rho\left(\frac{dv}{d\rho}+\frac{d^2v}{d\rho^2}d\rho\right)+\frac{dv}{d\rho}d\rho\right].$$

La somme des deux expressions précédentes donnera la force motrice due aux frottements exercés sur les deux surfaces de la couche cylindrique infiniment mince, comprise entre deux cylindres de rayons égaux à ρ et $\rho+d\rho$. Si l'on y ajoute la pression $2\pi\rho h d\rho$, exercée sur la base de la couche, on aura la force motrice totale

$$2\pi d\rho\left(h\rho+Kl\rho\frac{d^2v}{d\rho^2}+Kl\frac{dv}{d\rho}\right).$$

En égalant cette expression à zéro, on obtiendra l'équation différentielle du mouvement uniforme

$$\frac{d^2v}{d\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{dv}{d\rho}+\frac{h}{Kl}=0,$$

dont l'intégrale générale est

$$v=C_1+C\,l\rho-\frac{h\rho^2}{4Kl};$$

et comme $\frac{dv}{d\rho}$ doit être nul sur l'axe et v nul sur la paroi du tube, on a simplement

$$v=\frac{h}{4Kl}(r^2-\rho^2),$$

expression qui est la moitié de celle qu'a donnée M. Wiedemann; car il est facile de voir que la constante k de la page 244 n'est autre que le quotient de la constante que j'ai appelée K par la densité du liquide.

Les conclusions générales de M. Wiedemann subsistent donc, comme je le disais plus haut. Il me semble seulement que la constante K est plus propre que la constante k à représenter la viscosité du liquide, et qu'il faut par conséquent multiplier par la densité les viscosités inscrites dans les tableaux de M. Wiedemann. Néanmoins, dans les considérations qui terminent le Mémoire, c'est l'expression $\frac{G\lambda}{k} = \frac{G\lambda\delta}{K}$, et non l'expression $\frac{G\lambda}{K}$, qui doit trouver place; car il résulte de la forme de v que le poids du liquide qui s'écoule pendant l'unité de temps par un tube capillaire est directement proportionnel à la densité δ et inversement à K, et qu'en conséquence la pression qui s'oppose à l'écoulement d'un poids donné est en raison inverse de $\frac{K}{\delta}$ ou de k, comme on l'a supposé page 250.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire impérial de Paris. — NOVEMBRE 1857.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai.			MIDI. Temps vrai.			3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			6 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			MINUIT. Temps vrai.			THERMOM.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Maxima.	Minima.		
1	758,7	8,1	82	757,1	11,6	68	755,2	11,6	69	755,1	10,3	81	753,6	10,2	87	753,1	10,2	90	12,5	6,8	Très-nuageux	S E. faible.
2	751,6	12,3	87	751,4	13,6	90	750,9	15,1	88	751,1	13,5	93	751,5	12,8	94	751,7	12,3	94	15,1	7,4	Couvert	E.S.E. faib
3	752.5	14,1	89	752,6	16,6	77	752,3	17,6	75	752,8	15,0	87	753,1	13,4	91	753,5	12,1	94	18,8	11,5	Eclaircies; cumulus	E.S.E. faib
4	754,1	13,9	85	753,6	17,4	75	752,8	18,2	70	752,9	15,2	84	753,1	13,8	88	753,3	11,9	83	»	10,1	Cirro-cumulus; éclairc.	E. faible.
5	753,9	11,0	92	753,7	14,4	79	754,0	16,9	68	754,9	15,2	84	755,2	12,9	90	»	11,7	92	17,1	9,6	Nuageux	S.E. faible.
6	756,2	12,1	89	756,5	16,9	77	757,2	16,3	82	757,7	13,7	88	758,3	13,3	92	758,5	13,2	94	18,0	11,0	Beau; vapeurs	S.E.tr.-faib
7	760.6	14,5	85	761,0	16,6	76	761,1	16,6	77	762,1	14,6	88	762,4	14,3	90	763,1	14,1	90	»	13.2	Couvert; qq. éclaircies.	S. O. faible
8	764,2	13,5	85	764,2	14,3	79	763,9	15,3	76	764,1	14,5	85	764,1	13,5	88	764,7	13,0	90	15,4	12,6	Couvert	N.N E faib.
9	764,5	10,3	94	764,3	11,6	93	763,9	12,7	86	764,1	11,8	88	764.3	10,5	89	764,5	10,8	89	12,7	»	Couvert; brouillard.	E. faible.
10	766,4	10,5	81	766,7	11,5	74	766.7	11,4	77	767,9	10,4	74	769,2	9,4	78	769,5	6,6	82	11,5	10,4	Couvert	O.N O. fort
11	772,0	3,3	84	772,1	4,4	7	771,7	5,0	77	772,2	4,8	83	772,8	4,4	85	773,0	3,3	85	5,2	2,9	Couvert	E.N.E. faib
12	773.9	1,4	89	773,2	3,3	81	771,2	5,3	98	772,1	5,3	84	771,8	4,3	87	771,8	3,8	90	5,3	0,9	Nuages	N.N.E.as.fo
13	769.1	6,5	90	768,0	7,6	91	766.0	9,4	83	765,4	9,1	85	765,0	8,3	85	764,7	7,9	87	9,4	1,4	Petite pl.; lég. brouill.	N.N.O. fort
14	763,3	7,7	88	762,7	8,9	62	761.8	9,3	62	761,2	8,4	70	760,2	7,6	87	760,4	4,7	84	9,3	6,6	Très-nuageux	E.N.E. fort.
15	763,8	1,8	78	762,2	5,2	69	764.1	6,7	67	760,7	5,9	73	761,0	3,2	80	760,7	0,5	87	»	1,4	Brouillard léger	N. ass. faib
16	761,7	0,5	87	761,2	6,5	70	760,7	9,1	57	760,8	7,8	73	761.0	8,5	67	761,0	7,3	67	9,9	0,0	Beau; brouill. d'horizon	E. faible
17	760,8	6,9	79	760,6	10,2	71	761,0	9,9	76	761,5	7,8	85	761,8	6,9	85	762,2	5,2	90	10,5	6,0	Très-nuageux	S E.faible.
18	763,0	5,2	73	762,3	8,4	70	762,4	10,2	66	768.7	5,8	77	763,9	2,6	86	763,9	2,0	90	10,8	4,2	Beau; quelques cirrus.	E. faible.
19	764,9	2,3	85	764,9	5.5	78	764,4	7,9	73	764,9	7,6	78	764,5	6,6	80	764,7	6,0	80	8,1	1,0	Beau	N. E faible
20	765,6	4,8	90	765,5	7,2	84	765,2	7,3	88	765,9	7,0	90	766,5	7,0	90	766,7	7,1	91	7,3	3,9	Brouillard léger	E. faible.
21	767,2	7,0	90	767,0	8,8	83	766,4	9.2	81	766 5	8,0	85	766,6	7,3	88	766,7	6,4	87	»	5,0	Couvert	E.S.E. fai
22	765,3	5,9	89	768,9	8,5	73	762,6	7,2	76	761,9	2,8	89	760,7	2,8	90	759,3	2,8	93	8,9	5,2	Beau; vapeurs	E.S.E.faib.
23	754,3	4,0	87	752,9	9,2	85	750,9	9,4	84	749,0	9,1	80	747,5	9,3	77	745,5	8,0	80	10,4	1,8	Très-nuageux	E.S E. faib.
24	740,0	8,8	93	738.5	12,3	80	739,0	12,7	85	743,1	8,7	82	744,9	6,8	87	746,1	4,9	90	13,1	3,0	Couvert	S.E. fort.
25	747,6	5,5	93	747,3	8,5	84	747,5	8,7	87	749.1	6,2	91	748,0	6,3	90	747,5	5,7	91	9,0	4,6	Brouillard	S.E. faible
26	744,0	5,0	90	743,1	8,1	80	749,4	8,8	80	743,2	7,2	85	744,4	6,5	85	745,3	5,8	86	8,8	4,7	Très-nuageux	S.E.faible.
27	749,6	5,2	87	750,3	5,1	79	751,6	5,3	76	753,6	3,5	67	755,0	2,6	70	755,1	2,2	75	5,3	5,0	Couvert	N.as. fort
28	756,0	0,8	74	756.5	1,2	74	756,8	1,2	75	757,1	1,1	80	759,2	0,8	81	759.2	1,1	82	»	0,8	Couvert	N. ass. fort
29	758,8	1,6	84	758,3	3,2	75	756,5	4,8	73	756,2	4,3	67	755,8	4,2	77	756,0	3,4	77	4,8	0,9	Nuageux	E. assez fa
30	753,7	2,4	82	753,3	4,8	74	753,0	6,2	70	753,6	4,2	79	754,2	2,8	85	754,8	1,8	85	6,2	1,4	Beau	E. fort.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 9^{mm},80 ; terrasse, 8^{mm},05.

DE QUELQUES NOUVELLES COMBINAISONS DU SILICIUM;

PAR MM. H. BUFF ET F. WÖHLER.

Traduit de l'allemand par M. L. GRANDEAU.

I. — *Hydrogène silicié.*

L'aluminium, employé comme élément d'une chaîne galvanique, présente, suivant la nature du liquide dans lequel on le plonge, de l'analogie, tantôt avec les métaux difficilement oxydables, tantôt, au contraire, à un degré frappant, avec les radicaux des terres alcalines. Sa manière de se comporter varie tellement, suivant les liquides dans lesquels il est plongé, qu'on ne saurait jusqu'ici dire avec quelque certitude d'après un cas observé comment les choses se passeront dans une autre circonstance. Ce sont des considérations de cette nature qui nous ont engagés à étudier l'action électrique de l'aluminium sur les chlorures neutres.

Dans les dissolutions de chlorure de sodium, de chlorhydrate d'ammoniaque, de protochlorure de manganèse et de fer, l'aluminium est à peine attaqué à la température ordinaire ; il ne l'est que très-faiblement à la température d'ébullition de ces liquides, quoiqu'il y ait alors un dégagement sensible d'hydrogène. Lorsque l'action s'est prolongée pendant plusieurs jours, on remarque qu'il s'est produit des traces d'alumine hydratée qui apparaît sous forme de petits flocons isolés. Comme pour le zinc, le fer et les autres métaux qui se dissolvent dans les acides en dégageant de l'hydrogène, l'expérience a appris que cette action chimique directe diminue toujours, et cesse même complétement quelquefois sous l'influence du courant électrique, on avait tout lieu d'attendre que l'aluminium, employé comme pôle positif d'un courant électrique, et plongé dans une dissolution de sel marin, ne serait pas le moins du monde

attaqué par l'action chimique directe. Aussi fûmes-nous très-surpris, après avoir fermé le circuit d'un courant électrique produit par huit à douze éléments de Bunsen, de voir le barreau d'aluminium, plongé dans la dissolution de sel, se dissoudre à sa surface, en même temps qu'il y avait un abondant dégagement de gaz. Notre attention fut encore stimulée lorsque nous vîmes des bulles de gaz s'enflammer spontanément au moment où elles arrivaient à la surface du liquide, et répandre, en brûlant avec une flamme blanche, des fumées de la même couleur.

Ce gaz particulier, recueilli dans des éprouvettes remplies d'eau salée, se conserva sur le liquide sans éprouver d'altération; mais, lorsqu'on fit arriver dans l'éprouvette une bulle d'air ou une bulle d'oxygène pur, le mélange fit explosion instantanément et dégagea de la lumière et de la chaleur; tout le vase se remplit en même temps de fumées blanches. Plusieurs bulles d'oxygène, introduites successivement, produisirent parfois la même combustion; cependant, avec chaque bulle d'oxygène, il ne disparut jamais qu'une petite quantité du gaz contenu dans l'éprouvette. Le reste du gaz, qui ne s'enflammait plus spontanément au contact de l'oxygène, soumis à l'analyse eudiométrique, se comporta comme l'eût fait de l'hydrogène.

Il s'était donc dégagé au pôle positif, formé par un barreau d'aluminium, de l'hydrogène mélangé à une petite quantité d'un autre gaz spontanément inflammable.

D'ailleurs la facilité avec laquelle ce mélange gazeux prenait feu au contact de l'air ne fut pas toujours la même. Tantôt la combustion était accompagnée de violentes explosions et d'un vif dégagement de lumière, tantôt elle ne se produisait pas spontanément, mais lorsqu'on touchait avec un fil de platine rougi les bulles de gaz qui nageaient à la surface du liquide. Beaucoup de ces bulles ne purent même pas être enflammées par ce moyen; il est évident que ces dernières ne renfermaient que peu ou point de gaz sponta-

nément inflammable. Nous n'avons pas tardé à reconnaître que ces différents effets tenaient en partie à la nature de l'aluminium employé et en partie à la température à laquelle le gaz était produit. Quand le liquide où se formaient les bulles avait été échauffé peu à peu par l'action prolongée d'un courant énergique, ou lorsqu'on favorisait l'élévation de température en ne laissant plonger dans la solution saline qu'une petite surface d'aluminium, la production du gaz spontanément inflammable diminuait et finissait même par cesser complétement. Ce ralentissement, et même la cessation complète, survenus dans la production du gaz spontanément inflammable, étaient sans influence notable sur le dégagement total du gaz. La production de gaz spontanément inflammable ne pouvait donc avoir qu'une relation indirecte avec le mode d'action de l'aluminium sur la liqueur saline. L'expérience nous montra, après une observation prolongée, que le dégagement de gaz au pôle positif variait très-peu lorsqu'on employait de l'aluminium de pureté variable, tandis que la quantité la plus considérable de gaz spontanément inflammable correspondait à l'emploi d'aluminium renfermant passablement de silicium.

Nous appuyant sur ces faits, nous avons depuis lors employé de l'aluminium riche en silicium pour la préparation du gaz spontanément inflammable. L'aluminium qu'on trouve dans le commerce à Paris (1) suffit très-bien pour cet usage, car il renferme toujours une quantité notable de silicium. Nous avions soin, en même temps, de nous opposer autant que possible à l'élévation considérable de température qui se manifeste pendant toute la durée du courant électrique. Bien que nous fussions certains de pouvoir toujours obtenir, dans ces conditions, du

(1) Les auteurs ont fait leurs expériences dans le courant de l'été 1857. Depuis cette époque, la fabrication de l'aluminum a fait de grands progrès au point de vue de la pureté du métal. (*Note du traducteur.*)

gaz spontanément inflammable, nous ne pouvions cependant en préparer que de petites quantités. Comme, de plus, nous n'avons pas trouvé de moyen de séparer ce gaz, sans le détruire, du grand excès d'hydrogène avec lequel il est mélangé, il a fallu nous borner provisoirement à l'analyse qualitative, analyse de laquelle il résulte indubitablement que ce gaz spontanément inflammable est une combinaison de silicium et d'hydrogène.

Pour faire l'analyse qualitative, nous nous sommes procuré de plus grandes quantités de ce gaz; nous avons même opéré sur 300 centimètres cubes du mélange. Nous avons recueilli le gaz dans une éprouvette en verre terminée à sa partie supérieure par un robinet. Lorsqu'on laissait arriver le gaz au contact immédiat de l'air en ouvrant ce robinet, ordinairement il s'enflammait spontanément et brûlait avec une flamme blanche éclairante, tandis qu'il se déposait sur les parois de l'orifice une matière blanche qui s'est comportée comme de l'acide silicique.

Lorsqu'on plaçait un fragment de porcelaine blanche contre la flamme, il s'y formait des taches dont la couleur variait, avec leur épaisseur, du brun jaunâtre au brun chocolat. Ces mêmes taches ne subissaient pas d'altération à la flamme du chalumeau; elles étaient insolubles dans l'eau et dans les acides, mais se dissolvaient dans la potasse caustique avec dégagement de gaz. Cet enduit ne pouvait donc être autre chose que du silicium.

Nous avons fait passer une autre quantité du mélange dans un tube en verre peu fusible d'un diamètre de 1 $\frac{1}{2}$ millimètre, dans lequel nous avions préalablement disposé quelques lames étroites de platine, et nous avons chauffé au point de ramollir le verre. La surface du platine et les parois du tube se sont recouvertes du même enduit brun, qui avait sur le verre un aspect miroitant, et qui a présenté les mêmes propriétés caractéristiques du silicium amorphe que l'enduit obtenu avec la flamme. Le gaz qui

se dégageait à l'extrémité du tube ne s'enflammait plus spontanément. Enflammé, il brûlait avec une flamme plus claire que l'hydrogène pur; cependant il répandait toujours dans l'air une fumée blanche. Une partie du gaz facilement inflammable semblait avoir résisté à la décomposition, quoique la plus grande partie ait été manifestement détruite en même temps qu'il se déposait du silicium. L'augmentation du poids du tube n'était cependant que de 4,5 milligrammes, quoiqu'on y ait fait passer 250 centimètres cubes du mélange gazeux.

Dans une seconde expérience, nous avons recueilli dans une cloche graduée placée sur l'eau salée le gaz qui avait traversé le tube incandescent. Le volume primitif du gaz ne parut pas avoir varié. Nous n'avons cependant pas pu résoudre la question d'une manière positive, parce qu'il était resté un peu d'air dans les tubes qui reliaient les deux cloches entre elles, et parce que nous avions été obligés d'employer, pour les réunir, un morceau de tube en caoutchouc. De petites variations dans les volumes de gaz pouvaient influer sur les conclusions à tirer de l'expérience. Nous avons pu voir, en employant le procédé suivant, plus exact que le premier, qu'il y avait en réalité une légère augmentation de volume.

Nous avons introduit 183 centimètres cubes de gaz à 23°,2, et sous la pression de $0^{m},7469$, dans une cloche graduée de 33 millimètres de diamètre. Cette éprouvette était placée dans un cylindre de verre rempli d'eau salée. Par-dessous cette cloche nous avons fait arriver un fil mince en platine, dont chaque extrémité était enroulée autour d'un morceau de platine fondu plus épais et fixé dans un tube de verre courbe. Les deux branches de ces tubes renfermaient du mercure, pour faciliter l'action conductrice du fil qui transmettait l'électricité produite en dehors de l'appareil. Nous avions employé cette disposition pour permettre au fil mince qui s'étendait sur deux lignes dans l'intérieur de

la cloche de devenir incandescent sous l'influence du courant électrique. Cependant, selon notre attente, l'expérience a été entravée par l'action réfrigérante bien connue de l'hydrogène, et il nous a fallu employer, pour atteindre notre but, un courant électrique dont l'intensité était au moins triple de celle qui aurait suffi à porter le même fil au rouge au milieu de l'air. Pendant la durée de son incandescence, le fil se recouvrait de silicium dans toute sa longueur. Mais, par malheur, les parois intérieures de la cloche se recouvrirent aussi d'une légère couche de silicium, ce qui trompa notre espoir de pouvoir arriver par ce procédé à une détermination exacte de la proportion du silicium. Après refroidissement complet de l'appareil, le volume du gaz, observé à la température de 21 degrés, et sous une pression de $0^{m},7487$, a été trouvé de 190 centimètres cubes. On fit rougir et l'on refroidit à plusieurs reprises le fil de platine sans que le volume de gaz subît de variations. L'introduction d'oxygène dans la cloche ne détermina aucune combustion directe, et lorsqu'on enflamma le mélange en faisant rougir de nouveau le fil, il ne se produisit aucune fumée blanche. Le gaz spontanément inflammable avait donc été complétement détruit, et le silicium s'était déposé. Les deux volumes de gaz, ramenés à 0 degré, et à la pression de $0^{m},76$, ont donné $165^{cc},76$ et $173^{cc},61$. Le volume primitif avait donc augmenté de $7^{cc},85$ par la mise en liberté du silicium qu'il contenait. Dans une autre expérience, $70^{cc},66$ de gaz ont été transformés en $74^{cc},79$ d'hydrogène pur.

Ces essais sont malheureusement insuffisants à fournir une solution sur la composition quantitative du gaz spontanément inflammable. Nous pouvons seulement considérer comme positif que ce gaz est une combinaison de silicium et d'hydrogène, dont les volumes ont subi une condensation.

L'hydrogène silicié est insoluble dans l'eau pure et privée d'air, comme dans l'eau salée. L'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique sont également sans action sur lui.

Si l'on agite ce gaz avec une solution de potasse caustique, il est décomposé, même à la température ordinaire; mais il augmente de volume. Mélangé à du chlore, il s'enflamme encore plus facilement qu'au contact de l'oxygène.

Si l'on remplace l'eau salée par des dissolutions de chlorure de potassium, de chlorhydrate d'ammoniaque, de protochlorure de fer ou de manganèse, et même par une solution de chlorure d'aluminium, l'aluminium, employé comme pôle positif, donne lieu à un dégagement d'hydrogène mélangé à une petite quantité d'hydrogène silicié. Le courant électrique, traversant de l'acide chlorhydrique tellement étendu, qu'il n'attaque plus que très-peu l'aluminium, y produit immédiatement un vif dégagement d'hydrogène et de quelques bulles d'hydrogène silicié, qui s'enflamment spontanément au contact de l'air.

Nous avons tenté un grand nombre d'essais pour préparer l'hydrogène silicié par une voie purement chimique, sans avoir pu atteindre jusqu'à présent le but que nous nous étions proposé. Nous n'avons observé sa production que d'une seule manière, encore n'en avons-nous obtenu que de très-petites quantités; c'est en dissolvant de l'aluminium chargé de silicium dans l'acide chlorhydrique étendu. Si l'on dessèche l'hydrogène qui se dégage au moyen du chlorure de calcium, et qu'on l'enflamme, il brûle avec une flamme plus éclairante que l'hydrogène pur, et si l'on maintient contre la flamme une lame de verre froide, cette dernière se recouvre d'un enduit de silice blanche, et quelquefois même de silicium brun amorphe. Si l'on fait passer le gaz desséché à travers un tube étroit chauffé au rouge en un point, il se produit un enduit brun et miroitant, très-visible, de silicium amorphe. Jamais cependant nous n'avons pu préparer par ce procédé un gaz assez riche en silicium pour s'enflammer spontanément, même en employant de l'aluminium préalablement saturé de silicium par sa fusion avec du verre soluble et de la cryolite. Nous

supposons que l'hydrogène silicié qui se dégage sous l'influence du courant électrique est produit dans des conditions telles, que, dans les deux cas, l'hydrogène à l'état naissant se trouve en contact avec le silicium renfermé dans l'aluminium. Il nous paraît cependant que la petite quantité de silicium, combiné chimiquement à l'aluminium, est seule capable d'entrer en combinaison avec l'hydrogène, qui ne s'unit pas au silicium simplement mélangé avecle métal. En effet, pendant la dissolution de l'aluminium, la proportion de silicium, de beaucoup la plus considérable, se sépare en partie sous la forme de lamelles cristallines, en partie à l'état de poudre noire très-fine.

Lorsqu'on plonge dans une dissolution salée l'aluminium pris comme pôle *négatif* d'une chaîne galvanique; soit que la surface du métal présente une netteté parfaite, soit que du silicium la recouvre, on n'obtient pas trace de gaz spontanément inflammable, l'aluminium n'est pas attaqué et ne perd rien de son poids.

La singulière propriété que présente l'aluminium, et que ne possède, autant que nous sachions, aucun autre corps, à savoir, de mettre de l'hydrogène en liberté lorsqu'on le plonge, soit comme pôle positif, soit comme pôle négatif, dans des dissolutions d'un grand nombre de chlorures dans lesquelles il est par lui-même insoluble, ne peut être due qu'à une cause liée seulement d'une manière secondaire à l'action électrolytique. C'est ce qui explique pourquoi les mélanges gazeux recueillis aux deux pôles ne présentent pas de rapports simples et invariables.

Nous donnons dans le tableau suivant le résultat de quelques-unes des mesures que nous avons faites. Les déviations qui y sont données se rapportent à l'aiguille d'une boussole de tangentes et n'ont qu'une valeur approximative, car nous ne nous sommes pas attachés à maintenir absolument constante la force du courant, pendant toute la durée d'une expérience.

DÉVIATION de l'aiguille en degrés.	HYDROGÈNE EN CENTIMÈTRES CUBES		RAPPORTS centésimaux des deux quantités de gaz.
	au pole —.	au pole +.	
10°,9	23,4	5,5	23,50
20,7	27,1	6,0	22,14
29,0	39,5	8,25	20,88
34,0	31,5	9,75	30,95 (*)
35,0	695,6	165,8	23,83
46,0	52,5	11,5	21,90
48,0	52,0	12,0	23,08

A l'exception près indiquée par l'astérisque, le gaz recueilli au pôle positif renfermait toujours de l'hydrogène silicié. Dans cette expérience (n° 4), on n'avait exposé à l'action du courant électrique qu'une petite surface d'aluminium; la décomposition s'est effectuée avec une forte élévation de température, et par suite de l'échauffement du liquide le dégagement de gaz a persisté en diminuant d'intensité pendant un certain temps après l'interruption du courant. Pour tous les autres cas, les nombres contenus dans la quatrième colonne avaient dû s'accroître par la mise en liberté du silicium.

Ainsi avec les $165^{cc},8$ de gaz obtenus dans la cinquième expérience, on a eu $173^{cc},6$ après la séparation du silicium, ce qui représente presque exactement un quart des gaz recueillis au pôle négatif. Les mesures ont été effectuées avec le plus grand soin et rapportées à la température de 0 degré et à la pression de $0^{m},76$. Cependant le rapport 4 : 1 ne doit être que l'effet du hasard. En tout cas, nous ne voyons pas jusqu'ici de raison suffisante pour penser qu'il en soit autrement.

Le poids de l'aluminium dissous a été plusieurs fois comparé avec l'intensité du courant électrique, et c'est le volume d'hydrogène dégagé au pôle négatif qui a servi à faire les calculs dont voici les résultats :

HYDROGÈNE A 0° et sous la pression de $0^{m},76$.		PERTE DE POIDS DU FIL d'aluminium exprimée en milligr.	
Centimètres cubes.	Milligrammes.	Trouvée.	Calculée.
51,9	4,65	53,3	42,5
222,2	19,90	247,8	181,8
240,3	21,50	257,6	196,6

La perte de poids déterminée par le calcul correspond à l'hypothèse que 3 équivalents du chlore qui se sépare dé l'aluminium entrent en combinaison avec 2 équivalents d'aluminium. La diminution réelle de poids résultant de l'expérience dépasse cependant un quart. Une petite partie seulement de cette différence peut provenir du silicium qui s'est dissous en même temps que l'aluminium. Les deux premières expériences ont été faites avec un fil qui ne contenait que des traces de silicium. Le fil employé pour le troisième essai renfermait 6,25 pour 100 de silicium. Par conséquent le silicium pouvait entrer dans la perte de poids pour 16 milligrammes environ.

L'évaluation directe concordait alors avec cette perte. On avait pour cela fait arriver l'électrolyse du fil dans un vase poreux particulier (1), permettant de recueillir les parcelles solides qui tombaient et qu'on a pesées après les avoir soigneusement lavées et desséchées sous la machine pneumatique. On a eu ainsi 13 milligrammes. Cette masse ne renfermait plus d'aluminium, car elle était complétement inattaquable par l'acide chlorhydrique. La calcination ne fit subir aucune variation à son poids. Comme quelques milligrammes de silicium au plus avaient pu entrer en combinaison avec l'hydrogène, nous avons compté pour

(1) Ce vase était formé d'un large tube de verre, dont l'orifice inférieur était obstrué par une vessie.

16 milligrammes la quantité de silicium entrant dans la perte de poids subie par la masse de l'aluminium. L'aluminium réellement dissous correspond, d'après cela, à 257,6 — 16 = 241,6, tandis que 196,6 avaient été transformés en chlorure d'aluminium. La différence égale à 45 parties en poids, c'est-à-dire près du quart de la quantité déterminée par le calcul, ne pouvait pas s'être combinée au chlore et devait par conséquent avoir passé dans le liquide sous la forme d'alumine.

Par là s'explique la formation au pôle positif d'hydrogène, dont la quantité correspond, à peu près, au quart de l'hydrogène produit par l'action électrique.

Dans les matières insolubles qui s'étaient déposées au pôle positif, nous n'avons pas trouvé d'alumine; cette substance devait conséquemment se trouver réunie au chlorure d'aluminium formé simultanément, à l'état de chlorure basique soluble dans l'eau. Il est en effet facile de mettre là en évidence la présence de ce composé.

L'aluminium, comme on l'a déjà observé, est attaqué très-peu à la vérité par une dissolution pure de sel, mais il y a cependant dépôt d'alumine hydratée. Si, au lieu de prendre cette dissolution pure de sel, on en emploie une dans laquelle, sous l'influence du courant électrique, il s'est formé du chlorure d'aluminium dans un vase poreux particulier mis en rapport avec le pôle positif, disposition à laquelle on doit de n'avoir ni acide, ni alcali libre, un fil d'aluminium est attaqué notablement plus que dans la dissolution pure, surtout si on le chauffe. Dans ce cas il n'y a pas de précipité d'alumine hydratée. Au contraire, l'hydrate obtenu avec la dissolution pure disparaît si on le place dans la dissolution saline renfermant du chlorure d'aluminium, et si l'on agite la liqueur; il disparaît également sous l'influence de la chaleur.

De même, le précipité obtenu en versant quelques gouttes

d'ammoniaque dans une dissolution de chlorure d'aluminium obtenu par sublimation, se dissout en grande quantité par l'agitation ou plus vite sous l'influence de la chaleur; la solution de ce sel dissout considérablement d'aluminium avec dégagement d'hydrogène.

Lorsqu'on fait arriver l'électrolyse de l'eau salée dans deux vases séparés par un obturateur poreux, puis qu'on mélange les liquides des deux vases, le chlorure d'aluminium basique, produit au pôle positif, est complétement précipité par la soude caustique formée au pôle négatif.

La production d'hydrogène dans les dissolutions de sel ordinaire au pôle positif formé par un fil d'aluminium, nous avait conduits d'abord à admettre que, sous l'influence du courant électrique, il se forme un chlorure d'aluminium qui, au contact de l'eau, se transforme ensuite partiellement en alumine avec dégagement d'hydrogène. Mais nous avons dû abandonner ensuite cette supposition, car il nous a été impossible d'obtenir par aucun procédé ce chlorure hypothétique, soit à l'état d'isolement, soit combiné à d'autres corps. Ainsi, nous ne l'avons pas obtenu en faisant passer du gaz acide chlorhydrique dans un tube rempli de fragments d'aluminium et chauffé à peine au rouge; le gaz a été complétement et très-facilement décomposé, mais n'a produit que le chlorure d'aluminium ordinaire, $Al^2 Cl^3$.

Il semble, en même temps, que la grande solubilité du chlorure d'aluminium basique est la seule raison pour laquelle, sous l'influence du courant électrique, l'aluminium employé comme pôle positif d'une chaîne galvanique est décomposé en quantité plus grande que celle qui peut se combiner avec le chlore dégagé à sa surface par l'action électrique.

Les recherches sur l'hydrogène silicié que nous venons de décrire nous ont amenés, comme nous l'avons déjà dit,

à essayer de produire ce gaz remarquable, sans le secours du courant électrique. Nos essais n'ont pas abouti, mais ils nous ont conduits à la découverte d'une série de composés nouveaux du silicium, que nous allons décrire.

II. — *Chlorhydrate de chlorure de silicium.*



$$Si^2Cl^3 + 2HCl.$$

Ce corps, qui est un liquide volatil, se produit lorsqu'on chauffe au rouge naissant du silicium cristallin dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux. On place le silicium dans un grand tube de verre dans toute la longueur duquel on a soin de le répandre. A l'une des extrémités du tube, on adapte l'appareil à dégagement de gaz bien desséché. A l'autre extrémité, on place un tube en U à longues bran-



ches, qu'on refroidit à l'aide d'un mélange de glace et de sel et qui est muni d'un tube abducteur dont l'orifice est évasé en forme d'entonnoir. Ce dernier tube plonge dans un grand vase plein d'eau dont on abaisse la température à o degré.

Dès que l'appareil est rempli d'acide chlorhydrique, on entoure le tube de charbons ardents et l'on ne chauffe pas jusqu'au point où le tube deviendrait rouge. Il est important de ne pas dépasser cette faible température, sans quoi il se formerait beaucoup de chlorure de silicium ordinaire. Le gaz se décompose très-facilement et des bulles d'hydrogène inflammable se rendent dans l'eau pendant l'opération en même temps que, par la décomposition du chlorure non condensé entraîné par l'hydrogène, il se dépose en abondance une substance blanche qui viendrait

obstruer l'orifice du tube, si l'on n'avait pas pris la précaution de l'élargir et si même l'on n'avait pas le soin de le déboucher avec un fil de platine courbe. Cette matière est un nouvel oxyde du silicium, qu'on obtient ainsi comme produit secondaire. Pour éviter la décomposition de cet oxyde, il faut maintenir constamment l'eau à o degré et même la renouveler lorsqu'elle vient à s'échauffer.

Quand l'opération est terminée, on trouve le chlorure dans le tube en U. Le liquide est ordinairement trouble et il est, à ce qu'il paraît, toujours formé de plusieurs composés. On le distille alors en fractionnant les produits. Pour faire cette distillation, on ferme l'une des branches du tube par un bouchon et l'on adapte à l'autre branche un tube de verre courbé plongeant dans un matras étiré, de manière à pouvoir être facilement fermé au chalumeau et refroidi à l'aide de glace. Nous nous sommes également bien trouvés de l'emploi comme appareil condensateur, dans la préparation du chlorure, d'une petite cornue tubulée dont le col est étiré et recourbé de manière à rendre la rectification d'autant plus facile. Nous rectifions le produit de la distillation en plaçant la cornue dans un bain-marie où plonge un thermomètre. L'ébullition a commencé ordinairement à se manifester entre 28 et 30 degrés, mais ce thermomètre s'est bientôt élevé jusqu'à 40 et 43 degrés, température à laquelle il s'est maintenu le plus longtemps stationnaire. Nous avons recueilli comme produit principal le liquide qui a distillé à cette température, et qui formait la majeure partie de la liqueur. Nous exposerons plus loin les phénomènes qui se sont produits lorsque la température s'est élevée à 92 degrés.

Le *chlorure silicique*, comme nous l'appellerons pour abréger, est un liquide incolore, très-mobile, très-fumant à l'air, recouvrant d'une masse blanche tous les objets environnants et répandant une odeur suffocante. Il bout à 42 degrés, sa densité est de 1,65. Ces deux nombres ne

doivent pas être considérés comme parfaitement exacts; il faut plutôt les prendre comme des approximations, et ils ont besoin d'être vérifiés sur des quantités de matière plus considérables que celles que nous avions à notre disposition. Il n'est pas du tout conducteur de l'électricité. Sa vapeur est aussi inflammable que la vapeur de l'éther et brûle avec une flamme verdâtre peu éclairante, en répandant des fumées de silice et d'acide chlorhydrique. Si l'on fait arriver quelques gouttes de ce chlorure sur du mercure, au contact de l'oxygène, dans un tube à combustion et qu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée, le mélange gazeux ainsi obtenu s'enflamme facilement sous l'influence de l'étincelle électrique, et produit une violente explosion en dégageant une lumière blanche, tandis que la paroi intérieure du tube se recouvre d'acide silicique blanc. Le résidu gazeux est fumant et renferme du chloride silicique et de l'acide chlorhydrique gazeux. La combustion repose, dans ce cas, sur la transformation de la moitié du silicium en acide silicique.

Si l'on fait passer le chlorure en vapeur dans un long tube chauffé au rouge, il est très-facilement décomposé en silicium amorphe qui revêt tout l'intérieur du tube d'une couche brune et miroitante, en chloride silicique et en gaz acide chlorhydrique. Cette décomposition explique pourquoi l'on ne doit pas porter le tube au rouge dans la préparation du chlorure silicique.

Si l'on fait passer le chlorure en vapeur sur de l'aluminium en fusion, il est très-facilement décomposé; beaucoup d'hydrogène est mis en liberté; il se produit du chlorure d'aluminium qui se sublime, et le métal est recouvert d'une couche de silicium noir cristallin très-facile à détacher. Le tube se revêt en outre de silicium amorphe brun foncé, provenant de la décomposition spontanée d'une partie du chlorure sous l'influence de la chaleur. C'est cette réaction qui nous a éclairés sur la véritable composition du chlo-

rure silicique auquel nous étions disposés à assigner pour formule, d'après nos premières analyses, $Si^2 Cl^5$, les 2 atomes seulement d'hydrogène, qui représentent 0,9 pour 100, ne changeant pas d'une manière sensible le rapport centésimal du chlore au silicium. Cette composition nous a fait comprendre aussi pourquoi nous ne pouvions pas obtenir le chlorure en faisant passer de la vapeur de chloride silicique ordinaire, $Si Cl^3$, sur du silicium chauffé.

Au contact de l'eau, le chlorure silicique se décompose instantanément avec une forte élévation de température en acide chlorhydrique et en oxyde blanc, très-différent par son aspect de l'acide silicique, car il n'est pas gélatineux. Si l'on remplit de chlorure une petite capsule, qu'on la place sur l'eau et qu'on recouvre le tout d'une cloche, le liquide disparaît au bout d'un temps très-court et l'eau se recouvre d'une couche épaisse d'oxyde blanc.

L'alcool et l'éther absorbent en grande quantité la vapeur du chlorure sans qu'il s'en sépare de l'oxyde, comme nous avons eu l'occasion de l'observer plusieurs fois dans la préparation de ce corps. Ces dissolutions répandaient dans l'air d'épaisses fumées et, abandonnées à l'évaporation spontanée sur de l'acide sulfurique et de la chaux, laissaient pour résidu de l'oxyde en partie blanc et terreux et en partie transparent; mais ce dernier nous parut renfermer toujours une combinaison d'éther.

L'analyse de ce chlorure est entourée de difficultés en raison de sa volatilité et de la facilité avec laquelle il se décompose au contact de l'air humide; cette difficulté explique la concordance imparfaite qui existe entre les nombres trouvés et les nombres théoriques. Aussi laisserons-nous de côté les résultats des analyses de ce chlorure que nous n'avons su qu'ultérieurement d'une manière positive être mélangé à du chloride silicique.

I. $0^{gr},672$ de chlorure ont été décomposés par l'eau; on a re-

cueilli l'oxyde sur un filtre; on a rendu la solution légèrement alcaline au moyen de l'ammoniaque pour transformer l'oxyde dissous en acide silicique; on l'a ensuite rendue faiblement acide par l'acide nitrique et précipitée par le nitrate d'argent. On a obtenu ainsi 2,209 de chlorure d'argent fondu.

II. 1gr,069 de chlorure ont été dissous dans l'ammoniaque étendue; on a évaporé la solution à siccité au bain-marie, on a repris la masse par l'eau, séparé l'oxyde par le filtre, précipité la solution par le nitrate d'argent, et l'on a obtenu 3,490 de chlorure d'argent fondu (en négligeant l'acide silicique).

III. 1gr,463 de chlorure ont été décomposés par l'ammoniaque et l'on a évaporé; on a chauffé la masse saline avec précaution pour volatiliser le sel ammoniac, et l'on a obtenu ainsi 0,601 d'acide silicique.

IV. 2gr,513 de chlorure, traités de la même manière, ont donné 1,016 d'acide silicique.

Ces données, comparées à la formule calculée d'après ces analyses, ont fourni les nombres suivants :

		Trouvés.			
	Calculés.	I.	II.	III.	IV.
Si^2....	19,180	»	»	19,30	18,98
Cl^5....	79,919	81,26	80,70	»	»
H^2....	0,901	»	»	»	»

La matière prise pour l'analyse n° I avait distillé entre 45 et 50 degrés; elle contenait probablement du chloride dont le point d'ébullition est 59 degrés, et qui renferme 83,33 pour 100 de chlore. D'après le chiffre du chlore qu'elle contenait, elle devait renfermer 39,3 pour 100 de chloride. Nous citons ce fait seulement pour montrer que le chlorure peut renfermer une quantité notable de chloride, sans que sa composition centésimale soit sensiblement différente.

III. — *Bromhydrate de bromure de silicium.*


$Si^2 Br^3 + 2 HBr.$

Nous l'avons obtenu à l'aide de l'acide bromhydrique de la même manière que le chlorure; sa production donne lieu aux mêmes phénomènes. Au commencement le liquide était toujours coloré en jaune par une petite quantité de brome libre qu'on enlève en agitant le liquide avec du mercure.

C'est un liquide incolore qui répand d'épaisses fumées dans l'air. D'après une pesée approximative que nous avons faite, sa densité est de 2,5. Placé dans l'eau, il se recouvre immédiatement d'une couche d'oxyde qui protége le reste de la décomposition pendant un temps assez long.

2^{gr},560 de bromure ont donné 0,471 d'acide silicique, correspondant à 8,63 pour 100 de silicium. D'après la formule que nous avons donnée plus haut, il devrait renfermer 9,76 de silicium. Le bromide silicique en contient 8,3 pour 100. Il est donc vraisemblable que le bromure était mélangé de bromide.

IV. — *Iodhydrate d'iodure de silicium.*


$Si^2 I^3 + 2 HI.$

On le prépare comme les deux composés précédents, seulement le récipient est inutile, parce que l'iodure est un corps solide, peu volatil et qui se condense déjà à l'extrémité du tube qu'on doit pour cela maintenir assez long.

L'iodure constitue une masse rouge foncé, cassante, fumant fortement à l'air, qui devient d'abord rouge cinabre et enfin blanc de neige. Il est très-fusible et cristallise par le refroidissement. Chauffé plus fortement, il entre en ébullition et distille. Nous n'avons pas pu nous assurer si sa vapeur est colorée, comme elle nous a paru l'être.

L'eau qui le colore instantanément en rouge cinabre, ne

le décompose que lentement. Le sulfure de carbone en dissout de grandes quantités en se colorant en rouge sang. Si l'on concentre cette dissolution par distillation, il s'en sépare par le refroidissement des cristaux rouge foncé.

I. Pour déterminer la quantité de silicium que contient l'iodure, nous avons dissous 2gr,379 de ce corps dans l'eau, nous avons évaporé à siccité et nous avons calciné le résidu. Nous avons obtenu ainsi 0gr,316 d'acide silicique.

II. Pour évaluer en même temps les proportions de silicium et d'iode, nous avons dissous dans une lessive de soude pure 2gr,513 d'iodure provenant d'une autre préparation ; cette soude avait été préparée en oxydant le sodium par l'eau. Il se dégagea de l'hydrogène jusqu'à ce que les dernières traces de l'iodure furent dissoutes. Nous avons saturé la solution avec de l'acide carbonique lavé, qui a précipité une grande partie de l'acide silicique que nous avons recueilli sur un filtre, lavé et pesé après calcination ; nous avons ainsi obtenu 2gr,208 de silice. Nous avons précipité complétement la solution filtrée par le nitrate d'argent, nous avons séparé du précipité le carbonate d'argent, au moyen de l'acide nitrique étendu ; puis nous avons fondu l'iodure d'argent. Il pesait 4gr,440. Le liquide filtré a été évaporé à siccité, le résidu a été fondu presque au rouge, la masse a été dissoute dans l'acide nitrique étendu, et l'on a séparé l'acide silicique par filtration. Ce dernier pesait 0gr,091. La quantité totale d'acide silicique était donc de 0gr,299.

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
Si^2....	6,26	6,22	5,59
I^5.....	93,44	»	94,11
H^2....	0,30	»	»

L'iodide silicique, $Si I^3$, renferme 94,72 d'iode et 5,28 de silicium.

Selon toute vraisemblance il existe également un *composé fluoré* correspondant. Nous n'avons pas fait de recherches à ce sujet en raison des difficultés extraordinaires relatives aux vases à employer et aussi à cause du danger d'opérer avec des vapeurs d'acide fluorhydrique.

Avant de savoir que ces composés renfermaient de l'hydrogène, nous avons chauffé au rouge du silicium dans l'acide fluosilicique gazeux. Il ne s'est alors produit aucune réaction. Nous n'avons pas obtenu de meilleur résultat en chauffant du silicium dans les acides cyanhydrique et sulfurique gazeux, tantôt à peine au rouge naissant et tantôt au rouge franc. L'acide sulfhydrique a été également sans action sur le chlorure.

V. — *Protoxyde de silicium hydraté.*



$$Si^2O^3 + 2HO.$$

Il se produit lorsqu'on décompose par l'eau les corps précédents. Ainsi que nous l'avons dit plus haut, on l'obtient très-facilement comme produit secondaire lorsqu'on prépare le chlorure en faisant arriver simultanément dans l'eau un excès d'acide chlorhydrique gazeux et de l'hydrogène saturé de chlorure silicique. Il faut maintenir l'eau à 0 degré, parce qu'à la température ordinaire, le protoxyde de silicium commence à se décomposer au contact de l'eau. Après avoir jeté l'oxyde sur un filtre, on le lave avec de l'eau à 0 degré, on place le filtre entre des feuilles de papier buvard, on le comprime peu à peu fortement, on le dessèche à la température ordinaire, et de préférence au-dessus d'acide sulfurique.

Le protoxyde de silicium hydraté est amorphe et blanc de neige. Il est très-léger, volumineux et nage sur l'eau. Il se précipite au fond de l'éther. Les alcalis caustiques, les carbonates alcalins et l'ammoniaque elle-même le transforment en silicate alcalin, en produisant une vive effer-

vescence, due au dégagement d'hydrogène. Les acides, même l'acide nitrique concentré, sont sans action sur lui; l'acide fluorhydrique seul le dissout avec un vif dégagement d'hydrogène. Il peut être chauffé jusqu'à 300 degrés sans perdre son eau et même sans subir d'altération. Chauffé plus fortement, il s'enflamme, lance des étincelles et répand une lumière phosphorescente; il se dégage en même temps de l'hydrogène qui brûle avec explosion. Dans l'oxygène, il brûle avec dégagement de chaleur et de lumière éclatante. Chauffé dans un creuset couvert, il brûle également, mais la silice qui résulte de sa combustion est plus ou moins colorée en brun par du silicium amorphe et les parois du vase sont recouvertes d'un enduit d'acide silicique. En examinant de plus près l'action de la chaleur sur le protoxyde de silicium, nous avons reconnu que lorsqu'on chauffe cet hydrate, il dégage en réalité de l'hydrogène silicié, mais que cela n'a malheureusement lieu qu'à une température à laquelle ce gaz est lui-même en grande partie décomposé. Lorsqu'on le chauffe dans un tube ouvert, il dégage dans l'air un gaz fumant qui ne s'enflamme pas spontanément parce qu'il est mélangé à de l'hydrogène. Si l'on met feu à ce gaz, il brûle en laissant un résidu d'acide silicique. La silice qui reste dans le tube est colorée en brun par du silicium.

En chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène le protoxyde de silicium hydraté et en faisant passer le gaz qui s'échappait dans un tube étiré et chauffé en un point, nous avons vu se déposer du silicium sous forme d'un enduit brun et miroitant; le gaz enflammé brûlait en déposant une masse d'acide silicique sur une lame de verre placée contre la flamme. L'acide silicique qui restait dans le tube était coloré en brun par du silicium, et les parois intérieures du tube lui-même étaient recouvertes d'une couche mince de silicium brun. 3 équivalents d'oxyde $= 3\,(Si^2O^3 + 2\,HO)$ ont donné $5\,SiO^3$, $5\,H$ et $1\,SiH$, d'où nous avons conclu

que l'hydrogène silicié possède réellement la composition que nous lui avons assignée.

Le protoxyde de silicium hydraté est un peu soluble dans l'eau. L'eau acide séparée par le filtre dans la préparation de cet oxyde subit ensuite une sorte de fermentation; elle se remplit de bulles d'hydrogène qui s'élèvent à sa surface et qui se dégagent peu à peu en telle quantité, que, lorsque le liquide est placé dans un vase fermé, le couvercle se trouve soulevé. Cette décomposition s'effectue encore plus rapidement sous l'influence de la chaleur. Mélangée à de l'ammoniaque, cette solution donne immédiatement lieu à un vif dégagement d'hydrogène. Elle possède une action réductrice énergique, comme le montrent les réactions suivantes, mais elle ne conserve cette propriété que pendant un temps assez court.

Si l'on mêle du chlorure d'or à ce liquide, le métal ne tarde pas à se déposer et recouvre les parois du verre d'une couche d'or métallique.

Versé dans une dissolution de chlorure de palladium, il détermine la précipitation d'une poudre noire qui est vraisemblablement un mélange de métal et de protosilicate de palladium.

Avec le nitrate d'argent, il donne d'abord un précipité de chlorure d'argent, puis un précipité brun foncé, probablement identique, quoique plus foncé en couleur, à la matière qu'on obtient en traitant l'oxyde d'argent lavé par une solution de nitrate d'argent. Si l'on arrose avec de l'ammoniaque ce corps brun, il devient immédiatement noir. Sans aucun doute, cette dernière substance noire est du silicate de protoxyde d'argent. Elle est insoluble dans l'ammoniaque; l'acide nitrique ne la décompose que difficilement en laissant déposer de l'acide silicique. Calcinée, cette poudre devient grise. Si, après calcination, on la chauffe avec de l'acide nitrique, elle est transformée en silicate d'oxyde d'argent jaune-brunâtre qui n'est pas attaqué par

cet acide même à l'ébullition. Au chalumeau elle donne, avec le borax, une perle jaune à reflets bleuâtres.

Si l'on mélange avec une dissolution d'un sel de cuivre cette eau acide contenant de l'oxyde de silicium et qu'on ajoute ensuite peu à peu un alcali, il y a précipitation de protoxyde de cuivre jaune hydraté.

Versé dans des dissolutions d'acides sélénieux et tellureux dans l'acide chlorhydrique, il en sépare du sélénium rouge et du tellure gris. Dans une solution de bichlorure de mercure, il précipite du protochlorure cristallin et chatoyant qui, laissé en contact avec un excès de liquide, passe peu à peu à l'état de métal gris et pulvérulent.

Mêlé avec de l'acide sulfureux, il produit un trouble et peu à peu un dépôt de soufre blanc.

Il décolore instantanément une dissolution de permanganate de potasse.

Il est, au contraire, sans action sur les dissolutions d'acide chromique, de platine, d'iridium et d'indigo.

Les nombreuses analyses que nous avons faites du protoxyde de silicium hydraté, nous ont donné, au commencement, des résultats très-différents, parce que nous opérions sur des produits mélangés d'acide silicique et parce que nous ne connaissions pas encore les circonstances dans lesquelles on peut obtenir cet oxyde à l'état de pureté. Nous avons déterminé la proportion de silicium par la quantité de silice fournie par l'oxydation d'un poids donné de protoxyde préalablement desséché à 150 degrés; la proportion d'eau a été évaluée, comme dans les analyses organiques, en calcinant le protoxyde avec de l'oxyde de cuivre et en recueillant l'eau dans un tube à chlorure de calcium.

I. $0^{gr},1067$ de protoxyde ont donné 0,1157 de silice.

II. $0^{gr},1869$ d'un autre échantillon de protoxyde ont donné 0,2025 de silice.

III. $0^{gr},1715$ ont fourni 0,1810 de silice.

IV. $0^{gr},2605$ ont fourni $0,0565$ d'eau.

V. $0^{gr},4950$ d'un autre échantillon ont donné $0,1055$ d'eau.

Ces données fournissent, pour la composition centésimale, les résultats suivants :

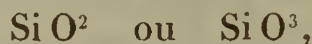
	Calculé.	I et IV.	II et V.	III.
Si^2....	50,35	50,98	50,99	49,62
O^3....	28,37	27,34	27,68	29,05
2 HO..	21,28	21,68	21,33	21,33

Nous pensons que ces nombres justifient la formule



$$Si^2 O^3 + 2 HO,$$

que nous avons admise. Cet oxyde ne saurait d'ailleurs avoir une composition différente de celle-ci, si le chlorure qui sert à l'obtenir possède la composition que nous lui avons assignée d'après les résultats de nos analyses. Nous avons, du reste, fait quelques observations qui rendent très-vraisemblable l'existence d'un chlorure plus riche en silicium que le précédent, et, par conséquent, l'existence d'un oxyde inférieur au protoxyde. Tous les efforts que nous avons faits pour éclaircir ce point ne nous ont pas fourni de données positives à cet égard; ils ne sont cependant pas restés stériles, et nous espérons pouvoir résoudre cette question par des essais ultérieurs dès que nous serons en possession de nouvelles quantités de silicium; la chose est d'autant plus importante, qu'elle permettrait de décider si l'acide silicique a pour formule



$$Si O^2 \quad \text{ou} \quad Si O^3,$$

ce qu'on n'a pu savoir jusqu'ici.

Comme on peut le voir d'après le tableau précédent, dans deux des échantillons dont les analyses y sont consignées, la quantité de silicium s'élèverait à 0,63 et 0,64 pour 100, tandis qu'en tenant compte des sources possibles d'erreur, cette évaluation pourrait, au premier abord, sembler trop faible. Nous avons nous-mêmes analysé certains échan-

tillons de protoxyde, qui nous ont donné une proportion de silicium supérieure aux deux premières. Ces variétés sont caractérisées au plus haut point par les propriétés suivantes : elles brûlent plus vivement avec une flamme rouge ; la silice qu'elles laissent par la combustion à l'air libre n'est pas blanche, mais plus ou moins colorée en brun par du silicium non comburé, de telle sorte que pour l'analyse on ne parvient à les transformer complétement en silice qu'en les oxydant à l'aide de l'ammoniaque.

I. $0^{gr},306$ d'un semblable oxyde ont donné par la combustion 0,340 d'acide silicique = 51,96 pour 100 de silicium.

II. $0^{gr},2785$ de la même matière oxydée par l'ammoniaque ont laissé 0,3125 d'acide silicique = 52,75 pour 100 de silicium.

III. $0^{gr},2262$ d'un autre échantillon ont donné par la calcination 0,2462 d'acide silicique = 51,14 pour 100 de silicium.

IV. $0^{gr},3005$ du même, oxydés par l'ammoniaque, ont donné 0,3360 d'acide silicique = 52,54 pour 100 de silicium.

V. $0^{gr},2852$ ont donné 0,0625 d'eau.

VI. $0^{gr},2605$ ont donné 0,0565 d'eau.

Dans les résultats suivants, nous laissons de côté les numéros I et III, parce que l'acide silicique restant était coloré par du silicium non comburé, quoique ces dernières données concordent presque complétement avec les nombres théoriques :

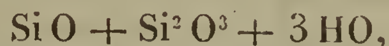
	Calculé.	II et V.	IV et VI.
Si^3....	51,99	52,75	52,54
O^4....	26,70	25,34	25,78
3HO..	21,31	21,91	21,68

Cette formule



$$Si^3O^4 + 3HO$$

pourrait se résoudre en



$$SiO + Si^2O^3 + 3HO,$$

c'est-à-dire que le corps qu'elle représente pourrait être

un composé de sous-oxyde et d'oxyde de silicium. Cependant nous sommes loin de l'accepter comme exacte, la proportion de silicium déterminée par expérience étant, cette fois encore, supérieure au nombre calculé; mais il paraît résulter positivement des faits exposés plus haut qu'il y a un sous-oxyde de silicium qu'on rencontre dans tous les échantillons de protoxyde, et qui contient au delà de 50,35 pour 100 de silicium. Il paraît que c'est principalement cet oxyde inférieur qui se dissout dans l'eau et qui donne lieu aux phénomènes de réduction rapportés plus haut. Ce fait résulte d'ailleurs de l'expérience suivante, qui démontre en même temps combien il est difficile d'obtenir un protoxyde qui ait toujours la même composition.

Nous avons mélangé de nouveau avec de l'eau une certaine quantité du protoxyde renfermant plus de 52 pour 100 de silicium, et nous l'avons lavée sur un filtre, avec de l'eau à la température ordinaire, jusqu'au moment où le nitrate d'argent n'occasionnait plus de précipité brun dans l'eau de lavage, comme cela avait lieu au commencement, mais colorait seulement le liquide en brun.

$0^{gr},200$ de cet oxyde, ainsi lavé et desséché de nouveau à 150 degrés, ont laissé, après la combustion, qui s'opérait encore avec flamme, $0^{gr},2088$ d'acide silicique renfermant 49,05 pour 100 de silicium.

Il doit exister un chlorure correspondant à cet oxyde plus riche en silicium que le chlorure qui a servi à produire l'oxyde; car tout l'oxyde que nous avons employé pour cette expérience avait été obtenu au moyen du chlorure de silicium. Il est à présumer que ce chlorure est beaucoup plus volatil que le composé décrit plus haut; car dans sa préparation, malgré le refroidissement à — 15 degrés (1) du

(1) Nous avons employé une fois deux tubes en U placés l'un devant l'autre et plongés tous deux dans un mélange de glace et de sel, et nous avons observé que le second restait complétement vide, tandis qu'il s'était formé beaucoup d'oxyde dans l'eau contenue dans le premier tube.

condensateur, il s'est trouvé entraîné très-facilement par les vapeurs jusque dans l'eau placée en avant de l'appareil. D'après un autre fait observé par nous, ce chlorure est vraisemblablement gazeux à la température ordinaire. En effet, lorsque nous avons employé du silicium *amorphe* en quantité notable, il est vrai (1), pour préparer le chlorure, l'acide chlorhydrique, que nous faisions passer au-dessous du rouge sur le métalloïde, était très-facilement décomposé, et l'hydrogène était constamment mis en liberté; mais, tandis qu'il s'était à peine déposé une goutte de chlorure liquide dans le tube en U, refroidi à — 15 degrés, il s'était produit une grande quantité d'oxyde blanc dans l'eau que renfermait le premier tube. De tous les oxydes préparés jusque-là, ce dernier brûlait de beaucoup le plus vivement, et laissait toujours, après la combustion, de l'acide silicique coloré en brun; c'est ce même oxyde qui donna à l'analyse 52,75 pour 100 de silicium.

Il y a un fait en apparence contradictoire avec cette hypothèse qu'il existe un chlorure plus riche en silicium très-volatil, ou même gazeux, qui est toujours mélangé en proportion plus ou moins considérable avec l'autre chlorure, et dont il peut abaisser le point d'ébullition jusqu'à 28 degrés; quoique nous n'ayons observé ce fait qu'une seule fois, nous ne l'avons cependant pas laissé passer inaperçu. Nous avions opéré la préparation du chlorure sur 30 grammes de silicium cristallin à une température encore inférieure au rouge; nous avions soumis le produit à la distillation dans la petite cornue, où nous l'avions d'abord

---

(1) On prépare également le silicium amorphe dans un creuset d'argile. On prend de préférence du fluosilicate de soude, mélangé à un poids environ égal de sel ordinaire fondu. On jette dans un creuset rouge le mélange de sel auquel on a ajouté du sodium en petits fragments; on couvre le creuset et on chauffe le tout au petit rouge. Après refroidissement, on fait bouillir la masse avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, puis on traite le silicium par l'acide fluorhydrique pour le purifier.

condensé, en recueillant par fraction le liquide qui distillait. L'ébullition commença déjà à 28 degrés, puis la température s'éleva rapidement jusqu'à 42 degrés, comme nous l'avons déjà vu, et se maintint le plus longtemps à ce point. Elle s'éleva ensuite à 48 degrés, température à laquelle il passa autant de liquide qu'on en avait recueilli à 42 degrés. Le thermomètre monta progressivement jusqu'à 92 degrés, température à laquelle il restait encore un peu de liquide dans l'appareil. Lorsqu'on changea le récipient, la cornue se refroidit un peu accidentellement, de telle sorte qu'elle se remplit d'air ; lorsqu'on chauffa de nouveau, il se produisit une violente explosion, accompagnée d'une flamme rouge, et la paroi intérieure de la cornue se recouvrit de silicium brun. Par bonheur, il restait dans la cornue une petite quantité de liquide, qui nous permit de faire encore une expérience. Ce liquide répandait dans l'air une fumée plus blanche que les vapeurs du chloride silicique. Nous avons porté ce liquide à l'ébullition dans une petite capsule, en ayant soin que la flamme de la lampe à alcool n'arrivât pas au contact de la vapeur qui se dégageait ; cette vapeur s'enflamma spontanément et brûla avec une flamme rouge étincelante, en répandant des fumées acides ; tandis que toute la surface de la capsule se recouvrit d'une couche brune d'acide silicique et de silicium, une lame de porcelaine, maintenue contre la flamme, se recouvrit d'un enduit brun analogue. Nous avons encore constaté que cette propriété remarquable de s'enflammer spontanément dans l'air appartient réellement à la vapeur de ce chlorure : car la dernière goutte de liquide resté dans la cornue, volatilisée à l'aide de la chaleur appliquée au dehors, produisit une explosion aussi violente, la même flamme rouge et le même dépôt de silicium brun que nous avions observés par hasard une première fois. Nous serions tentés d'admettre que ce chlorure spontanément inflammable est une combinaison d'hydrogène silicié, ou au moins

que ce gaz se produit à la température d'ébullition du chlorure (1).

RECHERCHES SUR LES NITROSULFURES DOUBLES DE FER.

(Nouvelle classe de sels.)

Par M. L. ROUSSIN.

Tous les chimistes savent que, dans les prussiates ou cyanures doubles de fer, la molécule du fer est maintenue par le cyanogène dans un tel état de dépendance, que toutes ses propriétés métalliques et salines disparaissent. La raison de cette combinaison mystérieuse nous a échappé jusqu'alors, bien qu'elle ait vivement préoccupé l'esprit des chimistes. Cette réunion intime et puissante de la molécule du fer tient-elle au mode de groupement? Tient-elle au cyanogène exclusivement? D'après nos expériences, la première supposition seule est probable. Nous venons de découvrir en effet une nouvelle classe de sels où les propriétés du fer sont dissimulées de la manière la plus complète par un autre groupement que le groupement cyanuré. Dans ces nouveaux composés le fer, le soufre et le bioxyde d'azote se réunissent en une molécule complexe remarquable au plus haut point par toutes ses propriétés, et dont nous allons tracer l'histoire.

Si l'on mêle deux dissolutions, l'une de sulfhydrate alcalin, soit le sulfhydrate d'ammoniaque par exemple, et l'autre d'azotite de potasse, et que dans cette liqueur mixte on vienne à verser goutte à goutte et en agitant sans cesse une solution de perchlorure ou de persulfate de fer, on remarque

(1) Nous saisissons cette occasion d'adresser nos remercîments à MM. le Dr Geuther et F. Engelhardt, qui nous ont été d'un grand secours dans le courant de ces recherches.

qu'en portant le mélange à la température de l'ébullition, presque tout le volumineux précipité noirâtre entre en dissolution. Si après une ébullition de quelques minutes on vient à filtrer la solution, le liquide qui passe est d'une intensité de couleur extraordinaire et dépose par le refroidissement une grande quantité de cristaux noirs, tantôt arénacés, tantôt aiguillés. La liqueur surnageante ne conserve plus qu'une légère teinte jaunâtre. Il reste sur le filtre un dépôt de soufre assez considérable. Si l'on remplace le persel de fer par du protosulfate, la réaction s'opère également bien et paraît tout aussi nette. Dans ce cas seulement il ne se fait aucun dépôt de soufre et, si l'on a pris le soin de laisser un peu de sulfure alcalin non décomposé, presque tout le précipité se dissout par l'ébullition dans l'eau. Nous indiquerons plus loin, et dans le cours de ce Mémoire, divers autres modes de génération qui seront mieux compris ou placés d'une façon plus opportune.

Les cristaux qui se déposent de la sorte par un refroidissement lent de la liqueur bouillante acquièrent quelquefois 1 ou 2 centimètres de longueur. Généralement ils sont fort nets, admirablement isolés, se détachant du vase et se lavant avec la plus grande facilité. La forme de ces cristaux est le prisme oblique à base rhombe. Ils sont extrêmement lourds, et quoique très-ténus dans bien des circonstances, ils gagnent avec rapidité le fond du vase où l'on peut les agiter avec de l'eau. Ils sont solubles dans ce véhicule beaucoup plus à chaud qu'à froid. L'eau bouillante en dissout environ la moitié de son poids, et par le refroidissement laisse déposer la majeure partie à l'état cristallin. Ils sont extrêmement solubles dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'acide acétique cristallisable, dans l'alcool amylique, légèrement dans l'huile de naphte et l'essence de térébenthine. Ils sont solubles en toute proportion dans l'éther ordinaire, et cette dissolution est accompagnée de circonstances vraiment curieuses. Si l'on vient à disposer deux verres de montre à

quelque distance l'un de l'autre, que dans l'un on mette quelques cristaux et quelques gouttes d'éther dans le second, puis qu'on recouvre le tout d'une petite cloche, presque immédiatement les cristaux sont liquéfiés. Une exposition de quelques secondes au contact de l'air suffit pour volatiliser l'éther, et les cristaux reparaissent, tapissant l'intérieur du verre de longues et belles aiguilles. L'expérience peut être répétée d'une façon encore plus simple. On verse dans un verre de montre quelques centigrammes de cristaux, puis on incline au-dessus de ce verre un flacon d'éther en vidange, c'est-à-dire contenant une atmosphère saturée de vapeurs d'éther. Presque subitement chaque cristal se résout en une goutte noire liquide. L'éther se conduit vis-à-vis de ce corps comme l'air saturé de vapeur d'eau vis-à-vis de cristaux de chlorure de calcium ou de carbonate de potasse. Seulement avec l'éther la réaction est instantanée. Si véritablement il était nécessaire de créer un mot pour caractériser ce phénomène, ces cristaux pourraient être dits *éthérométriques,* de même que par rapport à la vapeur d'eau plusieurs corps sont dits *hygrométriques*. Ces cristaux sont absolument insolubles dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Cette dernière propriété permet de reconnaître avec la plus grande facilité si le chloroforme renferme de l'éther ou de l'alcool. Quelques parcelles de cristaux agités dans un tube avec du chloroforme pur retombent au fond et laissent au chloroforme toute sa limpidité. Un millième d'alcool ou d'éther suffit pour que la dissolution commence et colore le liquide avec intensité.

Ces cristaux, en effet, sont d'une teinte extrêmement foncée avec un reflet métallique brillant. Ils ressemblent beaucoup à l'iode en petits cristaux. Leur pouvoir colorant est si considérable, que 5 centigrammes dissous dans 1 litre d'eau distillée suffisent pour communiquer au liquide une teinte d'eau-de-vie ordinaire. La saveur de ce corps est légèrement styptique et atramentaire. C'est la première

impression. Cette impression dure peu, elle est suivie immédiatement d'une amertume persistante. 5 décigrammes de cette substance administrés à un lapin l'ont rendu fort malade pendant plusieurs jours, mais ne l'ont pas tué.

Ce corps est inaltérable à l'air et se conserve parfaitement si les liqueurs d'où il s'est déposé ont conservé une réaction alcaline. Une bandelette de papier imprégnée d'ammoniaque et introduite dans le flacon suffit du reste pour le préserver de toute altération. Si ce corps était acide il pourrait se décomposer à la longue, le flacon se remplirait insensiblement de vapeurs rutilantes, provenant du bioxyde d'azote que ce corps renferme.

A la température de + 100 degrés, ce corps ne s'altère pas. Il ne se décompose qu'à une température que le temps ne nous a pas permis de déterminer avec précision, mais qui se trouve comprise entre + 115 et + 140 degrés. Vers + 115 degrés, la cornue se remplit de vapeurs rutilantes qui augmentent jusqu'à + 130 degrés. Vers cette température il se forme un sublimé blanc vers la voûte et le col de la cornue, l'allonge et le récipient se tapissent de cristaux prismatiques, quelquefois très-volumineux. Les vapeurs rutilantes n'apparaissent qu'au commencement de l'opération : bientôt elles disparaissent et si, à la fin de la distillation, l'on vient à briser l'appareil, on ne perçoit qu'une forte odeur ammoniacale. Le sublimé blanc cristallin qui tapisse le col de la cornue est composé presque exclusivement de soufre et de sulfite d'ammoniaque. Les cristaux prismatiques de l'allonge et du récipient sont des cristaux d'azotate d'ammoniaque imprégnés d'acide azotique. Dans quelques cas il se produit du sulfate d'ammoniaque, dans d'autres il ne se produit que du sulfite. Nous avons même vu une fois se produire des cristaux d'acide azotosulfurique. La composition de ce corps, que nous donnerons plus loin, explique suffisamment tous ces résultats. Un mélange de bioxyde d'azote, d'oxygène, d'hydrogène sulfuré

et d'acide sulfureux peut, suivant la température et la disposition des vases, donner tous ces produits. Nous rappelons ici, seulement pour mémoire, que le bioxyde d'azote et l'acide sulfhydrique produisent de l'ammoniaque par leur réaction réciproque. Si, au lieu de chauffer la matière au bain d'huile et progressivement, on la chauffe sans ménagement, il se produit une déflagration, et la matière est quelquefois projetée hors du tube. Elle brûle avec incandescence et dégagement de fumées blanches qui rappellent l'odeur de la poudre. Le résidu est toujours composé de soufre et de fer. La meilleure méthode, du reste, pour étudier les produits de décomposition, consiste à mélanger la substance de pierre ponce en petits morceaux et à chauffer la cornue au bain d'huile. La décomposition marche alors avec la plus grande régularité.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique concentrés attaquent vivement cette substance, soit à la température ordinaire, soit par une légère élévation de température. Les acides tartrique, oxalique, acétique paraissent être sans action.

L'ammoniaque liquide précipite cette substance de sa solution d'une façon à peu près complète. Par la volatilisation de l'ammoniaque le corps reprend sa solubilité dans l'eau.

La potasse caustique en solution produit le même effet à froid.

La soude caustique ne le produit pas ou ne le produit que bien plus lentement.

Le chlore et l'iode décomposent cette substance; il se dégage du bioxyde d'azote, il se forme du chlorure ou de l'iodure de fer et un dépôt de soufre.

Le permanganate de potasse, l'oxyde puce de plomb, le bioxyde de mercure décomposent immédiatement les solutions de ce composé. Avec le permanganate, il se précipite du sesquioxyde de manganèse; avec l'oxyde puce, il se forme

de l'azotate de plomb ainsi que du sulfure de fer ; avec l'oxyde de mercure, il se dégage du bioxyde d'azote.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, les prussiates jaune et rouge, l'acide tannique n'ont aucune action sur ce corps. La molécule du fer y est absolument latente. A moins de briser sans retour l'édifice du composé, il est impossible d'en constater la présence.

Nous ne mentionnons pas ici toutes les réactions diverses de ce corps avec les sels métalliques. Nous signalerons seulement les suivantes :

Avec le chlorure d'or, dégagement d'AzO^2 et précipité d'or métallique.

Avec azotate d'argent, précipité noir de sulfure d'argent et de sulfure de fer, dégagement de AzO^2.

Avec le bichlorure de mercure, précipité noir et dégagement de AzO^2.

Avec le sulfate de cuivre, même réaction.

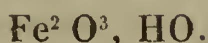
Avec le protosulfate de fer, pas d'action.

Avec le perchlorure de fer, précipité noir et dégagement de AzO^2.

Avec l'azotate de plomb, précipitation au bout de quelque temps de prismes obliques, rhomboïdaux, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, déliquescents avec la vapeur d'éther. Ces cristaux contiennent du soufre, du plomb et du bioxyde d'azote. Ils sont remarquables par la netteté de leurs formes et portent souvent des troncatures à leurs angles opposés.

La réaction suivante est surtout remarquable et caractéristique. Elle ouvre la voie à de nouveaux corps dérivés. Si l'on met ces cristaux en contact avec une solution concentrée de potasse ou de soude caustique, on n'observe à froid aucune réaction. La matière ne dégage aucune odeur et demeure insoluble au fond du ballon. Vient-on à élever la température, un vif dégagement d'ammoniaque s'opère vers + 100 degrés, et il se dépose une poudre rouge cris-

talline très-pesante. L'analyse de cette poudre donne la formule



$$Fe^2 O^3, HO.$$

C'est du sesquioxyde de fer hydraté, mais se présentant ici dans un grand état de pureté et parfaitement défini. La liqueur après filtration reste toujours fortement colorée; sa coloration a seulement légèrement viré au jaune. Mise à évaporer au bain-marie, elle laisse bientôt déposer de gros cristaux noirs disposés en trémies. Nous étudierons plus loin cette réaction et ces cristaux après avoir établi la composition du corps qui lui donne naissance.

Si l'on purifie par plusieurs dissolutions dans l'éther et l'eau distillée les cristaux obtenus par l'action des sels de fer sur l'azotite de potasse et le sulfure d'ammonium, on finit par les avoir dans un état de pureté nécessaire à l'analyse. Ces cristaux ont été desséchés à + 60 degrés dans un courant d'air sec, et au bout d'une demi-heure ne perdaient plus de leur poids. Ils contiennent du fer, du soufre, du bioxyde d'azote et de l'hydrogène. Le fer a été dosé à l'état de sesquioxyde calciné et nous a toujours fourni des résultats concordants. Le soufre de cette substance, transformé en sulfate de potasse par sa déflagration ménagée avec un mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude purs, a pu être facilement dosé à l'état de sulfate barytique. L'ébullition prolongée de la matière avec un excès d'eau régale ne suffit pas pour transformer tout le soufre en acide sulfurique.

Nous avons profité de la facile décomposition de ce corps, au moyen du sulfate de cuivre ou de l'iode, pour doser le bioxyde d'azote. A cet effet, un poids connu de la matière était introduit dans un ballon contenant quelques cristaux d'iode ou de sulfate de cuivre et rempli d'eau distillée bouillie. Le tube à dégagement était également rempli d'eau bouillie, et le gaz qui se dégageait se rendait sous

une éprouvette graduée placée sur le mercure. Cette réaction ne commence qu'à une température de + 30 ou 40 degrés, et ne se produit point tumultueusement, condition éminemment favorable. Les corrections de pression et de température ont été rigoureusement faites. Le gaz était du bioxyde d'azote pur, car il était absorbé complétement par une dissolution de permanganate de potasse ou de sulfate ferreux. L'hydrogène n'a été dosé directement que dans deux expériences. La matière a été brûlée avec de l'oxyde de cuivre dans un tube en verre entouré de clinquant. On a procédé comme pour une analyse organique, en prenant la précaution de remplir le dernier tiers du tube de cuivre gratté, destiné à décomposer les vapeurs nitreuses et les produits sulfurés.

Nous donnons ici les résultats en y joignant la moyenne déduite de quatre analyses. Chaque expérience a été pratiquée avec des quantités de matière variant depuis $0^{gr},50$ jusqu'à 2 grammes. Pour la simplicité de la lecture nous les avons ramenées ici à une même unité.

	1re expérience	2e expérience	3e expérience	4e expérience	MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr	gr
Fer	0,184	0,184	0,186	0,184	0,185
Soufre	0,178	0,175	0,175	0,174	0,176
Bioxyde d'azote	0,132	0,132	0,132	0,131	0,132
Hydrogène	0,002	"	"	0,0025	0,0022
	0,496	"	"	0,4915	0,4952

En divisant chacun de ces nombres par son équivalent, on trouve les chiffres suivants :

$$\frac{0,185}{350} = 528, \text{ fer,}$$

$$\frac{0,176}{200} = 880, \text{ soufre,}$$

$$\frac{0,132}{375} = 352, \text{ bioxyde d'azote,}$$

$$\frac{0,0022}{12,5} = 175, \text{ hydrogène.}$$

Ces chiffres correspondent presque exactement à la formule



$$Fe^3 S^5 H (Az O^2)^2,$$

ainsi que peut le démontrer le tableau suivant :

	CHIFFRES TROUVÉS.	CHIFFRES CALCULÉS.
Fer..............................	0,185	0,187
Soufre............................	0,176	0,178
Bioxyde d'azote....................	0,132	0,133
Hydrogène.........................	0,0022	0,002

L'étude ultérieure de ce singulier composé pourra jeter quelque lumière sur sa véritable constitution. Nous nous contentons ici de donner sa formule brute, et nous proposons d'appeler ce corps *binitrosulfure de fer*.

La formule rationnelle la plus simple de ce composé serait certainement la suivante :



$$Fe^2 S^3, Az O^2 + Fe S, Az O^2 + SH.$$

Cette formule correspondrait alors à celle de l'oxyde magnétique hydraté, à celle du bleu de Prusse, etc.

Revenons à l'action des alcalis caustiques sur ce composé. Nous avons vu que par une ébullition de quelques minutes du binitrosulfure de fer avec la soude caustique, il se dégage de l'ammoniaque en abondance et qu'il se dépose du sesquioxyde de fer cristallisé. L'ammoniaque provient sans doute de l'action réciproque du bioxyde d'azote et de

l'acide sulfurique. La liqueur filtrée laisse, au bout de quelque temps, déposer de gros cristaux noirs parfaitement nets, disposés en trémies. Ils m'ont paru appartenir au premier système cristallin. Ces cristaux ont une saveur extrêmement amère, sont fort solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool, mais absolument insolubles dans l'éther. Ils se décomposent vers + 120 degrés, en donnant à peu près les mêmes produits que le binitrosulfure de fer, c'est-à-dire du sulfure de fer pour résidu, un dégagement d'acide sulfureux et du bioxyde d'azote. Il reste du sulfate et du sulfure alcalin mêlés au sulfure de fer.

La potasse et l'ammoniaque précipitent de la solution de ce corps des cristaux parfaitement définis. La soude caustique n'y opère aucun changement, et cela se comprend, puisque le nouveau sel est à base de soude.

L'iode, le chlore et le bioxyde de mercure le décomposent comme le binitrosulfure de fer avec dégagement de bioxyde d'azote.

L'azotate de plomb donne, avec ce nouveau sel, un précipité rougeâtre soluble dans la potasse. La liqueur reste légèrement colorée.

Le bichlorure de mercure et le sulfate de cuivre y occasionnent un précipité noir, avec dégagement de bioxyde d'azote.

Le sulfate de zinc donne un précipité brun ne se décomposant pas à l'ébullition. Ce précipité renferme du zinc, du fer, du soufre et du bioxyde d'azote.

Le perchlorure de fer donne également un précipité noir qui ne se décompose pas à la température de l'ébullition.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, le tannin, le prussiate jaune n'y occasionnent aucun trouble.

Le prussiate rouge détruit ce corps ; il se fait un vif dégagement de bioxyde d'azote, et il se produit du bleu de Prusse.

Mais la réaction la plus curieuse de ce corps est celle qu'il manifeste en présence des acides.

Tous les acides précipitent d'une solution de ce composé un corps rougeâtre floconneux, qui se dépose et se lave avec facilité. Si l'on a employé l'acide sulfurique, la liqueur surnageante ne contient que du sulfate de soude. Il est bon de laver ce corps avec une solution d'acide sulfhydrique, car il tend constamment à se décomposer, et perd, pendant tous les lavages, une certaine quantité d'hydrogène sulfuré. Nous avons essayé, malgré ces difficultés, d'en faire une analyse élémentaire. Nous n'avons pu y réussir complétement. Nous ne proposons la formule



$$Fe^2 S^3, Az O^2, 4 HS$$

que sous toute réserve.

Les cristaux en trémies, analysés de la même manière que le binitrosulfure de fer, nous ont donné pour résultat des chiffres qui s'accordent assez bien avec la formule



$$Fe^2 S^3, Az O^2, 3 Na S.$$

Nous proposons de donner au précipité rouge le nom de *nitrosulfure sulfuré de fer*, et au sel cristallisé en trémies qui lui donne naissance le nom de *nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium*.

Les propriétés du nitrosulfure sulfuré de fer sont assez curieuses. C'est, comme nous l'avons dit, un précipité rouge sale, qui a une certaine tendance à perdre son hydrogène sulfuré par les lavages. Lorsqu'il est sec, il se conserve très-difficilement sans altération; il dégage du bioxyde d'azote et de l'ammoniaque, et bientôt ne laisse plus que du sulfure de fer. Ce corps est soluble dans l'alcool et l'éther, et prend difficilement l'état cristallin. Ses solutions sont, du reste, trop colorées pour qu'il soit possible de constater son action sur le tournesol. Il se dissout dans les alcalis, les carbonates et les sulfures alcalins. Avec la

soude, il reproduit le sel que nous avons nommé nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium. La potasse, l'ammoniaque, la chaux, la baryte, le dissolvent également et donnent des sels correspondants, mais un peu moins solubles que ceux de soude. Dans les précipitations de ces sels par les solutions métalliques, les molécules du fer, du soufre et du bioxyde d'azote restent toujours unies; le métal du sel nouveau ne fait que se substituer au potassium ou au sodium. Comme nous l'avons déjà dit, la molécule du fer y est absolument latente, et tant que le bioxyde d'azote reste dans la molécule, les propriétés salines et caractéristiques du fer ne peuvent être accusées. Si, au lieu d'opérer à froid la précipitation du nitrosulfure sulfuré de de fer, on opère à la température de l'ébullition, par exemple en projetant de l'acide sulfurique étendu dans une solution bouillante de nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium, il se dégage une grande quantité d'hydrogène sulfuré et il se précipite un corps absolument noir, très-lourd, qui se lave facilement et ne se décompose pas tant qu'il est humide. Ce nouveau corps nous a donné à l'analyse la formule



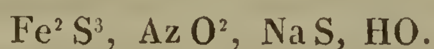
$$Fe^2 S^3, Az O^2.$$

C'est le nitrosulfure de fer. Il correspond au sesquioxyde de fer. Ce nitrosulfure de fer est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'il est sec, il se décompose lentement, en dégageant du bioxyde d'azote et laissant un résidu de sulfure de fer. Lorsqu'il est sec et récent, il prend feu au contact d'un corps en ignition et brûle comme de l'amadou. Si l'on répand un peu de cette poudre noire sur un papier que l'on promène au-dessus d'un fourneau allumé, avant que le papier s'enflamme le nitrosulfure de fer prend feu lui-même et brûle en scintillant avec vivacité. L'odeur qu'il répand ainsi a la plus grande analogie avec celle de la poudre. Sa composition explique assez cette circonstance.

Mélangé intimement avec une proportion convenable de poudre de charbon, il fuse comme du pulvérin.

Ce corps est soluble dans les alcalis caustiques; il se précipite, dans ce cas, un peu d'oxyde de fer et il se forme des composés que nous n'avons pas encore étudiés. Il se dissout sans résidu dans les sulfures alcalins et donne naissance à une nouvelle série de sels aussi curieuse que la précédente.

La combinaison du nitrosulfure de fer avec le sulfure de sodium, que nous appellerons *nitrosulfure de fer et de sodium*, s'obtient avec la plus grande facilité. Il suffit de délayer le précipité noir bien lavé dans une solution de sulfure de sodium jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous. On évapore à siccité au bain-marie, et l'on reprend par l'alcool ou l'éther, qui dissolvent le composé et laissent pour résidu l'excès du sulfure de sodium. L'évaporation de ces liquides laisse le nitrosulfure de fer et de sodium parfaitement cristallisé. Il est bon de le dissoudre de nouveau dans l'eau distillée et de le laisser cristalliser au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Les cristaux aquièrent souvent de la sorte plusieurs centimètres de longueur. Ils grimpent facilement le long des vases et produisent souvent les plus bizarres arborisations. La composition de ce corps conduit à la formule



$$Fe^2 S^3, Az O^2, Na S, HO.$$

Les cristaux de ce corps ont un reflet métallique velouté et sont tellement colorés, qu'ils paraissent noirs par réflexion. Ce sont de belles aiguilles prismatiques inaltérables à l'air. Ce corps a une grande tendance à cristalliser : une goutte d'une solution aqueuse, alcoolique ou éthérée, ne tarde pas à se prendre en aiguilles radiées magnifiques. Leur solution est rouge et d'une intensité de couleur au moins égale, sinon supérieure, à celle des composés précédents. 5 centigrammes peuvent encore colorer 2 litres d'eau distillée

d'une façon appréciable. Ce corps est soluble presque en toute proportion dans l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Il présente au plus haut degré avec l'éther le phénomène curieux de liquéfaction par la vapeur dont nous avons parlé à propos du binitrosulfure de fer. Il est même plus sensible que ce dernier corps pour déceler la présence de l'alcool ou de l'éther dans le chloroforme.

Vis-à-vis du chlore, de l'iode, du bioxyde de mercure, du permanganate de potasse, il se comporte comme les corps précédents. Les acides étendus en précipitent du nitrosulfure de fer noir. Si l'on mêle une solution de ce corps avec du sulfure de sodium, et que l'on verse un acide dans ce mélange, l'acide sulfhydrique du sulfure alcalin se combine au nitrosulfure du fer, et reproduit la combinaison rougeâtre que nous avons désignée sous le nom de nitrosulfure sulfuré de fer.

Le nitrosulfure de fer et de sodium produit le double échange avec les solutions métalliques. Le sodium se substitue toujours au métal du sel décomposant, et, comme dans les prussiates, le fer, en combinaison intime avec le soufre et le bioxyde d'azote, demeure uni au métal nouveau. Plusieurs de ces nouveaux sels ne peuvent subsister à la température ordinaire. Le bioxyde d'azote se dégage au moment de la précipitation et le groupement est détruit. Quelquefois cette décomposition est instantanée; l'azotate d'argent mis en contact avec le nitrosulfure de fer et de sodium en est un exemple. D'autres fois le précipité reste quelques instants intact avant que le bioxyde d'azote se dégage. D'autres sels, au contraire, offrent des combinaisons stables : tels sont le nitrosulfure de fer et de plomb, le nitrosulfure de fer et de zinc, le nitrosulfure de fer et de cobalt, etc., que l'ébullition ne décompose pas et que l'alcool et l'éther dissolvent presque en toutes proportions.

Les cyanures jaune et rouge, le sulfhydrate d'ammoniaque, le tannin, la potasse, sont sans aucune action sur les solutions de nitrosulfure de fer et de sodium. Comme dans les corps précédents, la molécule du fer est absolument latente.

Ici pourrait s'arrêter l'histoire de ces nouvelles combinaisons. Le fait seul de l'association dans un composé bien défini des molécules du fer, du soufre et du bioxyde d'azote pourrait constituer un phénomène curieux. Les propriétés salines de ces composés, l'état latent du fer, du soufre et du bioxyde d'azote en font certainement une classe nouvelle bien digne d'intérêt. Ils peuvent se placer à côté des cyanures doubles de fer, car ils rappellent beaucoup de leurs propriétés et conservent un certain air de famille. Les faits suivants compléteront cette analogie et la mettront dans tout son jour.

Il existe une classe curieuse de sels, découverts par Playfair, et qu'il a nommée *nitroprussiates*. Ces sels contiennent une molécule de cyanogène et une molécule de bioxyde d'azote en union intime avec le fer. Leur formule véritable n'est pas encore bien établie, et leur mode de production est encore incertain ; ils n'ont pas, en un mot, frappé l'attention des chimistes, comme leurs curieuses propriétés auraient dû le faire pressentir. L'entrée du bioxyde d'azote dans un composé cristallisé et bien défini était cependant un fait nouveau et curieux. Quoi qu'il en soit, il était naturel de nous demander si les nouveaux composés que nous venons de découvrir n'auraient pas quelque analogie avec les nitroprussiates. Quelques réactions simples nous ont bientôt renseigné à cet égard. Les nitrosulfures et les nitroprussiates appartiennent au même type cristallin, le prisme oblique à base rhombe. Les nitroprussiates donnent, par leur ébullition avec les alcalis, un précipité cristallin d'hydrate de sesquioxyde de fer entièrement semblable à celui que les nitrosulfures fournissent dans le même cas. Le

bioxyde de mercure décompose, comme nous l'avons vu, les nitrosulfures avec dégagement de bioxyde d'azote et formation de sulfure de mercure. Nous avons constaté (et cette nouvelle observation nous appartient) que les nitroprussiates sont également décomposés par le bioxyde de mercure avec formation de cyanure de mercure et dégagement de bioxyde d'azote. Frappé de ces faits et de quelques autres que nous ne mentionnons pas ici, nous avons essayé de passer d'une série à l'autre par une simple substitution. Nous avons eu le bonheur d'effectuer les deux transformations avec la plus grande netteté.

Si l'on prend une solution de nitroprussiate de soude, et que l'on y fasse passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur ne se colore plus en pourpre par les sulfures alcalins, on y remarque un dépôt de soufre et un précipité bleuâtre. Si l'on porte alors le liquide à l'ébullition, qu'on filtre la liqueur et qu'on évapore à siccité, le résidu cède à l'alcool ou à l'éther une grande quantité de binitrosulfure de fer, qui cristallise aussitôt, et que l'on peut reconnaître comme identique avec celui de nos expériences. Il a même composition, même aspect, et les réactions sont entièrement semblables.

Une dissolution de nitroprussiate de soude, additionnée de sulfure alcalin en excès, produit, comme on le sait, une magnifique coloration pourpre. Si l'on porte cette liqueur à l'ébullition, elle perd sa coloration pourpre, prend une teinte vert-rougeâtre, et finalement se transforme en binitrosulfure de fer ou nitrosulfure de fer et de sodium.

Le parallélisme de ces deux classes de sels se poursuit jusque dans leur mode de génération. Voici l'expérience qui le prouve. Nous avons pris une solution composée d'azotite de potasse et de perchlorure de fer faite au moment même de l'expérience, car ce mélange se décompose rapidement. Cette liqueur a été divisée en deux parties égales. Dans le n° 1, on a versé du cyanure de potassium;

dans le n° 2, on a versé du sulfhydrate d'ammoniaque. Les deux liquides ont été portés à l'ébullition et filtrés. Le n° 1, c'est-à-dire celui qui avait reçu le cyanure de potassium, contenait une quantité considérable de nitroprussiate ; le n° 2, qui avait reçu le sulfure alcalin, semblait tout transformé en nitrosulfure.

Une autre expérience a été faite. On a fait passer un courant de bioxyde d'azote dans une solution de protosulfate de fer jusqu'à refus. Cette solution a été divisée en deux parties. Le n° 1 a été additionné de cyanure de potassium et filtré. Le n° 2, précipité par du sulfure de sodium, a été filtré également. La solution filtrée du n° 1 contenait une grande quantité de nitroprussiate. Le précipité noir du n° 2 était formé en grande partie de nitrosulfure de fer soluble dans les sulfures alcalins. Comme on le voit par ces deux exemples, le parallélisme ne peut être plus manifeste.

Il ne reste qu'à opérer la substitution inverse, c'est-à-dire à repasser des nitrosulfures aux nitroprussiates par un double échange. Cette substitution est encore plus simple que la première, si cela est possible. Il suffit, pour l'effectuer, de prendre un composé nitrosulfuré quelconque, le nitrosulfure de fer et de sodium par exemple, et de le mettre en contact avec un cyanure simple. Le cyanure de potassium et celui de plomb réussissent bien. Le cyanure de mercure surtout effectue cette substitution avec la plus grande facilité. Il se précipite du sulfure de mercure, et le cyanogène, prenant la place du soufre, transforme le nitrosulfure en nitroprussiate. Si l'on tente la substitution avec le cyanure de potassium, le soufre ne s'élimine plus en un composé insoluble : il s'unit avec le cyanure de potassium en excès, de telle sorte que tout le fer et tout le bioxyde d'azote du composé passent à l'état de nitroprussiate, tandis que le soufre, se combinant au cyanure de potassium, passe à l'état de sulfocyanure.

Les nitrosulfures ne forment donc point un groupe isolé

dans la série des combinaisons salines ; ils se rattachent aux nitroprussiates, et de là aux cyanures doubles de fer par une affinité évidente, des réactions parallèles et une composition analogue. Il y a même, à notre sens, peu d'exemples par lesquels cette féconde idée des substitutions puisse recevoir une plus large consécration. Le cyanogène, dans les cyanures doubles de fer, fait passer la molécule du fer à l'état latent. C'est là un fait unique, exceptionnel, que les théories sont impuissantes à expliquer, mais qui caractérise exclusivement ces sortes de composés. Le soufre, en se substituant au cyanogène, pouvait détruire cette propriété mystérieuse ; il n'en est rien : la place de l'atome du cyanogène est occupée par un atome équivalent de soufre, et la plus simple des propriétés d'un corps, celle qui se traduit par la forme, n'en est pas même affectée. Disons cependant qu'il est bien probable que le bioxyde d'azote joue un grand rôle dans ces combinaisons, et que la molécule du soufre seule serait peut-être inapte à produire ces curieux composés. Il est à remarquer, en effet, que dans les nitroprussiates, où les molécules du cyanogène et du bioxyde d'azote se trouvent réunies, leurs efforts semblent s'ajouter, et les propriétés spéciales du fer s'effacent et disparaissent plus profondément dans cette molécule mixte que lorsque ce métal se trouve absorbé seulement dans un groupe cyanuré.

De nouvelles analyses des nitroprussiates, de même que l'étude plus approfondie des nitrosulfures, feront peut-être surgir des analogies nouvelles et rendront la concordance absolue des formules plus évidente qu'elle ne résulte de notre travail. Ces corps présentent des difficultés d'analyse que nous n'avons pas la prétention d'avoir complétement surmontées.

Nous croyons avoir démontré dans ce Mémoire :

1°. Qu'il existe une nouvelle classe de sels que nous nommons nitrosulfures doubles, et que l'on peut envisager d'une façon générale comme une combinaison des sulfures simples

avec une molécule indivisible représentée par du fer, du soufre et du bioxyde d'azote;

2°. Que dans cette classe nouvelle de sels, la molécule du fer y est latente comme dans les cyanures doubles de fer, le soufre et le bioxyde d'azote y jouant le même rôle que le cyanogène ;

3°. Que ces sels sont susceptibles du double échange;

4°. Que les nitrosulfures ne diffèrent des nitroprussiates que par la substitution du soufre au cyanogène ;

5°. Que le passage des nitrosulfures aux nitroprussiates, et la substitution inverse, peuvent s'opérer facilement par double échange.

NOTE SUR UN FRAGMENT DE BOIS ANTIQUE PROVENANT DU QUAI DE CARTHAGE;

Par M. Eugène PELIGOT.

Lue à l'Académie des Sciences le 11 mai 1857.

M. le maréchal Vaillant m'a remis, il y a quelques semaines, un fragment de bois antique provenant du quai de Carthage recueilli par M. le docteur Guyon, médecin inspecteur, actuellement en Algérie. Cet envoi est accompagné de la Note suivante de M. Guyon :

« Le quai de Carthage est encore bien conservé sur plusieurs points, à une hauteur de 50 à 60 centimètres et plus, et, partout où il existe dans cet état, se voient, également distancés, les pieux qui entraient dans sa construction et dont la plupart dépassent plus ou moins aujourd'hui la maçonnerie dans laquelle ils entraient, celle-ci s'en trouvant détachée d'autant.

» Le fragment qui fait le sujet de ma Note donne une idée de la portion des pieux ainsi dépouillée de la maçonnerie qui l'enveloppait. Il était baigné de toutes parts par les eaux

de la mer, et un coup de pied m'a suffi pour le détacher du pieu qui en faisait le prolongement. Celui-ci était de la plus belle conservation, à en juger par son extrême dureté, appréciée de haut en bas à la surface de sa cassure avec le fragment détaché.

» Ce fragment porte les traces d'une préparation bitumineuse, sorte de préparation qu'on retrouve sur beaucoup de pierres dispersées parmi les ruines de Carthage. On sait du reste par Pline que les Carthaginois, à l'instar des Babyloniens, enduisaient leurs pierres d'un produit bitumineux, pierres qui à raison de leur nature n'eussent pu sans cette préparation résister longtemps à l'action des agents extérieurs.

» Le célèbre aqueduc qui, du Zowan, portait de l'eau à Carthage, est construit ici en pierres, là en pisé, selon que la localité qu'il traversait avait ou non de la pierre propre à la construction. Or, dans les constructions en pisé on rencontre des morceaux de bois d'une parfaite conservation. J'en possède aussi des échantillons également pris par moi sur les lieux; mais dans ce moment ils ne me tombent pas sous la main, et je le regrette d'autant plus qu'ils eussent été un accompagnement naturel des fragments de pieu du quai de Carthage. Du reste, cette conservation du bois dans le pisé de l'aqueduc de Carthage a déjà été signalée par sir Granville Tempe, dans la relation de son intéressant voyage à Tunis :
« Des poutres enchâssées dans les couches de pisé, dit ce
» voyageur, se sont bien conservées; le bois en est encore
» sain; mais il serait difficile de dire si elles ont fait partie
» de l'échafaudage ou si elles ont été employées pour con-
» solider l'édifice. » (*Excursion to Tunis.*)

Sur la demande de M. le maréchal Vaillant, j'ai soumis à un examen attentif ce fragment de pieu. M. Decaisne a bien voulu déterminer la nature du bois auquel il a appartenu.

Au premier aspect, ce bois ne diffère pas du bois ordi-

naire dont il présente la couleur et la texture ; cependant son existence, même sous forme de pieu, remonte peut-être à plus de vingt-six siècles ; on croit, en effet, que Carthage a été fondée vers l'an 860 avant l'ère chrétienne.

Conformément à l'observation de M. le docteur Guyon, ce fragment de bois offre une assez grande solidité dans le sens de ses fibres ; mais lorsque celles-ci sont détachées, elles se divisent et s'émiettent facilement par une légère pression entre les doigts.

Ce bois brûle difficilement et sans produire de flamme ; il laisse une énorme quantité de cendres. Il contient, en effet, 60 à 70 pour 100 de substances minérales.

En contact avec l'acide chlorhydrique étendu d'eau, il donne lieu à une vive effervescence, car il renferme une très-grande quantité de carbonate de chaux. Par ce traitement et par des lavages à l'eau, il perd environ les deux tiers de son poids.

Le présence des substances minérales se reconnaît déjà à la pesanteur de ce bois, qui est sensiblement plus grande que celle du bois ordinaire. En outre, en examinant avec attention un fragment coupé dans le sens des fibres, on y voit des veines blanches qui sont formées par des incrustations calcaires : celles-ci laissent dans le tissu ligneux un sillon creux lorsqu'on met le bois en contact pendant quelques heures avec l'acide chlorhydrique étendu d'eau.

Il était intéressant de rechercher si ce bois offre encore quelque vestige de la préparation bitumineuse dont parle M. le docteur Guyon. En le traitant par l'éther et l'alcool, la liqueur évaporée n'a donné qu'une petite quantité de sel marin cristallisé.

Une dissolution de potasse concentrée et chaude n'agit sur ce bois que d'une manière très-imparfaite : la liqueur bouillante est à peine colorée en brun. L'examen fait avec le microscope témoigne d'ailleurs de sa bonne conservation comme produit organisé. La famille botanique à laquelle

il appartient a été facilement déterminée par M. Decaisne, qui m'a remis à ce sujet la Note intéressante qui suit :

« J'ai examiné avec une scrupuleuse attention, dit M. Decaisne, le bois de Carthage que vous m'avez remis; c'est un bois résineux, de la famille des Conifères, et probablement d'une espèce de pin ou de sapin. L'absence de vaisseaux, la ténuité des rayons médullaires formés de cellules à peu près carrées, la ponctuation encore très-nette et si caractéristique des fibres ligneuses, ne laissent aucun doute à cet égard. A moins que ce bois n'appartienne au pin d'Alep (*Pinus Alepensis*) ou au cèdre, qui tous deux croissent spontanément dans les montagnes du nord de l'Afrique, on est autorisé à conclure que les Carthaginois tiraient une partie de leurs bois de construction d'autres pays, où sans doute ils avaient des établissements. Les montagnes de la Bétique (Andalousie), celles de la Corse et de la Sardaigne, les Pyrénées, l'Apennin, etc., ont pu leur fournir ces bois.

» Du reste, les Carthaginois n'ont pas été les premiers à faire un usage étendu du bois des Conifères. Les Tyriens, leurs ancêtres, ne pouvaient guère construire leurs vaisseaux avec une autre matière. Nous savons, d'un autre côté, qu'une immense quantité de cèdres ont été abattus pour entrer dans la construction du temple de Salomon. Mais, même avant ce dernier, l'emploi du bois des Conifères (cèdres, pins ou sapins) était vulgaire chez les Égyptiens, comme en témoignent les objets de bois sculpté qu'on voit dans notre Musée Égyptien. J'ai eu occasion d'examiner une charmante statuette de la belle époque de l'art égyptien et que j'ai reconnue pour être faite d'un autre bois que celui du cyprès. Diverses sortes de joujoux égyptiens en bois de même nature existent au Musée dont je viens de parler : ce qui prouve que plusieurs milliers d'années avant Jésus-Christ on fabriquait, tout comme aujourd'hui, des joujoux

de Nuremberg. C'est le cas de dire avec Salomon, que je citais tout à l'heure : *Nihil sub sole novum!* »

L'analyse élémentaire de ce tissu ligneux, dépouillé presque complétement, au moyen de l'acide chlorhydrique, des substances minérales qui l'accompagnent, montre que la conservation de ce bois, au point de vue de sa nature chimique, est plus apparente que réelle ; ce tissu, desséché à 120 degrés, présente en effet, déduction faite des cendres, la composition suivante :

Carbone.	60,0	58,6
Hydrogène. . . .	5,9	5,8
Oxygène.	33,5	35,0
Azote.	0,6	0,6
	100,0	100,0

On sait que le bois desséché ne renferme pas au delà de 50 pour 100 de carbone. Quant à la cellulose, elle en contient 42 à 44 pour 100, et l'hydrogène et l'oxygène y existent dans les rapports qui constituent l'eau.

Les 8 à 10 pour 100 de carbone en excès que renferme ce bois, conduisent à admettre que, sous l'influence prolongée de l'eau, il s'est transformé partiellement en cette variété de lignites qu'on désigne sous le nom de *lignites imparfaits,* lesquels contiennent, d'après les analyses de M. Regnault, 57 à 66 pour 100 de carbone et 5,5 à 5,8 d'hydrogène.

En résumé, la composition de ce fragment de bois antique est représentée par les nombres suivants :

Eau.	9,5
Carbonate de chaux.	47,2
Carbonate de magnésie.	2,5
Sel marin.	7,2
Sulfate de chaux.	1,6
Alumine et oxyde de fer. . . .	0,3
Silice.	0,1
Matière organique (lignite). . .	31,6
	100,0

Je n'ai pas trouvé dans ce produit la moindre trace des sels de potasse qu'on trouve habituellement dans les cendres de bois.

La nature même et l'abondance des matières minérales que renferme ce bois témoignent de son origine très-ancienne et de son séjour prolongé dans l'eau de la mer. Il est remarquable de voir cette eau, qui contient, comme on sait, des carbonates terreux dissous à la faveur de l'acide carbonique, incruster les fibres du bois d'une manière si profonde, que celui-ci se trouve presque métamorphosé en une sorte de calcaire. Il est surtout intéressant de pouvoir suivre l'altération déjà considérable que le temps et l'eau de la mer ont fait subir à la matière végétale, au point de vue de sa composition chimique. Cette altération n'est pas la même que celle qui résulte du séjour prolongé du bois dans certaines eaux douces non courantes. D'après un travail récent de M. Hervé Mangon, un pieu provenant d'un pont construit il y a soixante-quinze ans environ avait subi de la part de l'eau une altération profonde; la matière ligneuse se trouvait désagrégée; elle s'était enrichie de substances minérales, mais celles-ci étaient très-riches en silice et en proportion beaucoup plus faible que celles qu'on trouve dans le bois provenant du quai de Carthage; elle présentait à peu près l'aspect et la composition de la tourbe, soit 8 à 10 pour 100 de carbone de moins que dans le bois ordinaire. L'altération avait marché, par conséquent, en sens inverse de celle que j'ai constatée.

M. le docteur Guyon parle de morceaux de bois d'une parfaite conservation qu'on rencontre dans les constructions en pisé des Carthaginois; il serait intéressant de soumettre à un examen comparatif ces fragments de bois, ainsi que le pisé dans lequel ils sont incrustés. On peut se demander, en effet, si ces masses de pisé ne sont pas elles-mêmes des matières calcaires formées ou tout au moins profondément modifiées par l'action incrustante de l'eau

de la mer. Dans une publication récente *sur la destruction des composés hydrauliques de l'eau de mer*, un de nos plus illustres correspondants, M. Vicat, signale dans les termes suivants la formation de produits de cette nature :

« La présence du bicarbonate de chaux dans ces mers
» peut seule rendre compte de certains phénomènes d'in-
» crustations remarqués sur les débris des môles antiques
» disséminés le long du rivage de Pouzzoles. Ces incrusta-
» tions, qui consistent en un épaisse couche de tuf calcaire,
» n'ont pu être formées que par le carbonate de chaux dé-
» posé à mesure que les bicarbonates ambiants cédaient
» de l'acide carbonique à la chaux des bétons. »

J'ajoute que dans un temps où les constructions modernes ont beaucoup à souffrir de l'action destructive de l'eau de la mer, l'étude des faits qui se rattachent à la conservation ou à l'altération des matériaux qu'employaient les anciens ne peut manquer de présenter un grand intérêt.

RECHERCHES SUR LA BENZINE;

Par M. A.-S. COUPER.

Supposant qu'il serait possible de tranformer la benzine en alcool phénylique, j'ai été conduit à faire les expériences suivantes avec ce carbure d'hydrogène.

J'ai d'abord cherché à obtenir la monobromobenzine $C^{12}H^5Br$ ou bromure de phényle, en faisant réagir le brome sur la benzine. A cet effet, j'ai fait passer des vapeurs de brome dans un grand ballon renfermant une petite quantité de benzine maintenue en ébullition. Une réaction s'est manifestée aussitôt. D'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique mêlées avec un excès de brome se sont dégagées par un tube fixé au col du ballon (1). On a mis fin à l'opération

(1) On a employé l'appareil décrit par M. Wurtz. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LI, page 89.)

dès que le liquide eut absorbé une quantité de brome suffisante, d'après le calcul, pour produire le composé monobromé. Le contenu dans le ballon, lavé avec une solution de potasse caustique et séché, a été soumis à la distillation fractionnée. A 150 degrés une quantité considérable de liquide a passé. C'était de la benzine monochlorée, comme le montrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},295$ de matière ont donné 0,491 d'acide carbonique et 0,087 d'eau.

II. $0^{gr},226$ de matière ont donné 0,270 de bromure d'argent.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.	Théorie.
Carbone.....	45,40	45,86
Hydrogène...	3,27	3,18
Brome.......	50,84	50,96
	99,51	100,00

et conduisent à la formule



$$C^{12} H^5 Br.$$

La benzine monobromée est un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de la benzine. Il ne se solidifie pas à — 20 degrés. Sa densité de vapeur a été trouvée = 5,631.

Voici les données de l'expérience :

Excès de poids de la substance.	$0^{gr},494$
Capacité du ballon..........	172^{cc}
Température du bain........	228°
Température de la balance....	22°
Baromètre.................	$760^{mm},2$
Air restant.................	0°

La densité de vapeur théorique est de.. 5,4237

La benzine monobromée est une substance remarquable par sa stabilité; la molécule phényle $C^{12} H^5$ y retient le brome avec énergie. Ayant introduit ce corps dans un ma-

tras avec de l'acétate d'argent, j'ai fermé le col à la lampe et chauffé pendant plusieurs jours à 200 degrés. Il s'est à peine formé des traces de bromure d'argent. D'un autre côté, ayant dissous de la benzine monobromée dans l'acide sulfurique monohydraté, j'ai chauffé ce mélange pendant plusieurs jours à 200 degrés avec du sulfate d'argent. Ce sel s'est dissous abondamment dans le mélange et s'en est déposé en gros cristaux par le refroidissement. Le liquide a légèrement bruni, mais, comme dans l'expérience précédente, il ne s'est formé que des traces de bromure d'argent.

Chauffé avec le potassium dans un tube fermé, le bromure de phényle a donné lieu à une réaction qui s'est terminée par une explosion. Avec le sodium on obtient une quantité considérable de benzine et un corps cristallin qu'il m'a été impossible d'analyser.

Chauffé avec de l'acide nitrique fumant, il a donné naissance à un produit cristallin dont la composition est représentée par la formule



$$C^{12}H^4BrAzO^4.$$

En voici l'analyse :

$0^{gr},487$ de matière ont donné 0,648 d'acide carbonique et 0,094 d'eau.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone.....	36,28	35,64
Hydrogène...	2,12	1,98

La nitrobromobenzine fond au-dessous de 90 degrés et distille sans altération. Traité par les agents réducteurs, ce corps se transformerait sans doute en bromaniline. En traitant la bromobenzine par une solution alcoolique d'ammoniaque, on la transformerait peut-être en aniline.

Le bromure de phényle se dissout dans l'acide sulfurique fumant; quand l'excès d'acide n'est pas trop considérable

et qu'on laisse la solution exposée à l'air, elle absorbe de l'humidité et laisse déposer peu à peu une substance cristalline, l'*acide sulfobromobenzinique*. — Ces cristaux se dissolvent facilement dans l'eau; de l'ammoniaque ajoutée à cette solution détermine la précipitation d'un sel ammoniacal presque insoluble dans l'eau. Voici l'analyse de ce sel :

I. 0gr,2765 de matière ont donné 0,2825 d'acide carbonique et 0,0865 d'eau.

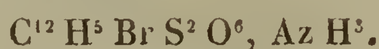
II. 0gr,306 de matière ont donné 0,2255 de bromure d'argent.

III. 0gr,376 ont donné 0,0213 d'azote.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.	Théorie.
Carbone.....	27,86	28,34
Hydrogène...	3,47	3,14
Brome.......	31,35	31,48
Azote........	5,67	5,32

et conduisent à la formule



$$C^{12} H^5 Br S^2 O^6, Az H^3.$$

Le nitrate d'argent ne forme pas de précipité dans la solution de l'acide sulfobromobenzinique.

Dibromobenzine. — Lorsque la monobromobenzine est abandonnée à elle-même pendant quelque temps avec un excès de brome, il se dégage continuellement du gaz bromhydrique de ce mélange et il s'en dépose bientôt de volumineux cristaux.

Après les avoir recueillis, et exprimés on les purifie en les redissolvant dans l'éther. Par l'évaporation spontanée de l'éther il se dépose de magnifiques prismes obliques qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr,542 de matière ont donné 0,590 d'acide carbonique et 0,087 d'eau.

II. 0gr,484 de matière ont donné 0,538 d'acide carbonique et 0,084 d'eau.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
Carbone......	29,70	30,30	30,50
Hydrogène....	1,78	1,92	1,69

Ce corps constitue la *dibromobenzine*. Il fond à 89 degrés, entre en ébullition à 219 degrés, et distille sans altération.

Dans l'espoir d'obtenir le glycol phénylique, j'ai essayé de faire réagir la dibromobenzine sur les sels d'argent. — Mes expériences sur ce sujet ne m'ont donné jusqu'ici que des résultats incomplets; je me propose de les reprendre ultérieurement.

Ces recherches ont été exécutées au laboratoire de M. Wurtz.



RECHERCHES CONCERNANT L'ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL GAZEUX;

PAR M. LE D[r] AD. LIEBEN.

Lorsqu'on fait réagir du chlore sur l'alcool, on obtient, comme on sait, des produits différents suivant que l'on emploie de l'alcool absolu ou de l'alcool étendu d'eau. Dans le premier cas, il se forme du chloral comme produit final de l'action d'un excès de chlore; dans le second cas, il se forme un mélange de diverses substances dont la nature n'est pas encore exactement connue.

Le produit de l'action du chlore sur l'alcool à 80 degrés centigrades et qu'on peut en séparer par l'eau, est un liquide chloré qui a été désigné sous le nom d'*huile chloralcoolique*. On a signalé en outre la formation de l'aldéhyde, de l'éther acétique et de l'acide acétique dans la réaction qui

donne naissance à l'huile chloralcoolique. Mais la véritable nature de ce corps est demeurée incertaine. Quelques chimistes ont pensé qu'il renfermait une quantité notable de liqueur des Hollandais, et M. Regnault a émis l'opinion qu'on y rencontrait à l'état de mélange les produits chlorés intermédiaires entre le chloral et l'aldéhyde, $C^4H^3ClO^2$ et $C^4H^2Cl^2O^2$. Le chloral lui-même étant soluble dans l'eau, on ne pourrait pas admettre l'existence de ce corps dans l'huile chloralcoolique séparée au moyen de l'eau. J'ai entrepris quelques recherches dans le but d'éclaircir ces points obscurs de la science. Ces recherches ont été exécutées au laboratoire de M. Wurtz.

Action du chlore sur l'alcool ordinaire. — On a fait passer un courant de chlore à travers de l'alcool à 80 degrés centésimaux. On a ajouté de l'eau et on a recueilli l'huile pesante qui s'était séparée. Ce liquide oléagineux, lavé à plusieurs reprises, avec une solution de chlorure de calcium, a été déshydraté puis soumis à la distillation fractionnée. Il a commencé à bouillir vers 80 degrés, et le point d'ébullition s'est élevé peu à peu jusque vers 200 degrés sans rester stationnaire entre ces limites de température. On a recueilli à part les portions qui ont passé au-dessus et au-dessous de 120 degrés. La première devait renfermer de l'aldéhyde et des éthers composés, produits connus de l'oxydation de l'alcool; la seconde, plus abondante, devait contenir les principes constituants essentiels de l'huile chloralcoolique. La portion qui avait passé au-dessus de 120 degrés a été soumise de nouveau à la distillation fractionnée. On a recueilli séparément les produits volatils entre 119 et 136 degrés, entre 136 et 153 degrés, entre 153 et 170 degrés, entre 170 et 185 degrés, et enfin entre 185 et 210 degrés. Les portions qui ont passé entre ces limites de température étaient très-inégales. La première était moins abondante que la seconde, celle-ci moins abondante que la troisième, qui était elle-même moins abondante que la quatrième, qui était de

beaucoup la plus abondante de toutes ; enfin la cinquième était la moins abondante. Je me suis convaincu bientôt qu'elle renfermait les mêmes produits que la portion passant entre 170 et 185 degrés, indépendamment d'une petite quantité de produits de décomposition fort peu volatils et qui en élevaient le point d'ébullition. Tous ces produits étaient des liquides incolores, et qui brûlés au milieu d'une flamme la coloraient en vert.

On a cherché d'abord à isoler le corps le moins volatil qui y était contenu. A cet effet les portions qui avaient passé aux températures les plus élevées ont été soumises à de nombreuses distillations fractionnées et on a recueilli dans chacune d'elles les derniers produits qui passaient vers 180 degrés. Voici quelques analyses de ces produits provenant d'opérations différentes.

I. $0^{gr},3556$ de matière brûlés avec de l'oxyde de cuivre ont donné 0,5098 d'acide carbonique et 0,2133 d'eau.

$0^{gr},4222$ de matière décomposés par la chaux au rouge ont donné 0,6148 de chlorure d'argent et 0,0248 d'argent.

II. $0^{gr},3875$ de matière ont donné 0,5578 d'acide carbonique et 0,231 d'eau.

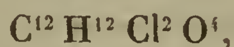
III. $0^{gr},4888$ de matière ont donné 0,680 d'acide carbonique et 0,2748 d'eau.

Ces nombres correspondent à la formule



$$C^6 H^6 Cl O^2$$

ou

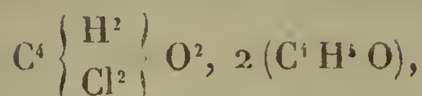


$$C^{12} H^{12} Cl^2 O^4,$$

et donnent en centièmes :

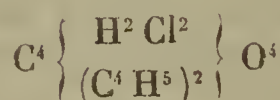
	Expériences.				
	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone....	39,1	38,26	38,41	C^{12}...	38,50
Hydrogène..	6,66	6,62	6,23	H^{12}...	6,42
Chlore.....	37,93	»	»	Cl^2...	37,97
Oxygène....	»	»	»	O^4...	17,11
					100,00

Ce corps dont la formule peut être écrite



$$C^4 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ Cl^2 \end{matrix} \right\} O^2,\ 2(C^4 H^5 O),$$

ou



$$C^4 \left\{ \begin{matrix} H^2 Cl^2 \\ (C^4 H^5)^2 \end{matrix} \right\} O^4$$

est le bichloracétal, c'est-à-dire de l'acétal, dans lequel 2 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par du chlore. Son véritable équivalent a été déduit de la densité de vapeur qui découle des données suivantes :

Excès du poids du ballon...	1gr,0154
Température de la balance..	9°,1
Température du bain......	255°
Baromètre................	756mm
Capacité du ballon.......	328cc,3
Air restant..............	0

Ces données donnent pour la densité de vapeur du produit, le nombre 6,45. La densité de vapeur théorique, correspondant à la formule



$$C^{12} H^{12} Cl^2 O^4 = 4 \text{ vol. de vapeur},$$

est de 6,46.

On sait que M. Stas a fait voir qu'il se forme de l'acétal par l'action du chlore sur l'alcool aqueux : on s'explique donc aisément qu'un produit de substitution de l'acétal prenne naissance dans le cours de cette réaction. Ajoutons que la différence des points d'ébullition de l'acétal et du bichloracétal est d'environ 75 degrés. Cette différence des points d'ébullition est celle que l'on constate souvent lorsque dans une combinaison volatile 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

Le bichloracétal est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée et aromatique. Il est complétement neutre au papier. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

La solution alcoolique est précipitée par l'eau ; sa densité est de 1,1383 à 14 degrés. Son point d'ébullition est situé vers 180 degrés. Il brûle avec une flamme éclairante et bordée de vert.

La potasse aqueuse est sans action sur le bichloracétal ; le nitrate d'argent donne un précipité abondant de chlorure d'argent lorsqu'on le chauffe avec ce corps.

Comme le bichloracétal forme les parties les moins volatiles de l'huile chloralcoolique obtenue, on pouvait supposer que les portions les plus volatiles renfermeraient de l'acétal et du monochloracétal. Ce dernier produit, en particulier, devait se trouver dans les portions qui avaient passé à la distillation de 120 à 170 degrés. Mais comme ces portions étaient moins abondantes que les dernières et qu'ils devaient renfermer le monochloracétal à l'état de mélange avec d'autres produits, on ne pouvait pas espérer qu'on réussirait à séparer ce corps chloré à l'état de pureté à l'aide de distillations fractionnées. On a donc jugé convenable de soumettre les produits en question à un autre traitement.

A cet effet, les portions bouillant au-dessous de 120 degrés aussi bien que celles qui avaient passé au-dessus de cette température, ont été chauffées pendant plusieurs jours en vase clos et au bain-marie avec une solution aqueuse de potasse. Il s'est formé une quantité notable de chlorure de potassium, le liquide aqueux et alcalin s'est fortement coloré en brun, laissant surnager une couche d'un liquide jaune et doué d'une odeur éthérée. On a séparé ces deux liquides. Dans le liquide aqueux on a pu constater la présence de l'acide formique. La couche supérieure était un liquide oléagineux d'une densité presque égale à celle de l'eau et brûlant avec une flamme bordée de vert.

Ce liquide a été distillé, traité par le chlorure de calcium et soumis de nouveau à des distillations fractionnées.

On a constaté que la plus grande partie passait entre 156 et 165 degrés et que le point d'ébullition du résidu

s'élevait peu à peu jusqu'au-dessus de 180 degrés. Ce liquide renfermait donc encore une petite quantité de bichloracétal. On n'a pas obtenu un produit possédant un point d'ébullition stationnaire, cependant une quantité assez notable de liquide a passé entre 154 et 159 degrés. En voici l'analyse :

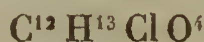
0^{gr},4393 de matière ont donné 0,7523 d'acide carbonique et 0,3353 d'eau.

0^{gr},5581 de matière ont donné 0,5251 de chlorure d'argent et 0,0248 d'argent.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	46,7	C^{12}...	47,21
Hydrogène.....	8,48	H^{13}...	8,52
Chlore........	24,73	Cl....	23,28
Oxygène.......	»	O^4....	20,99
			100,00

et conduisent à la formule



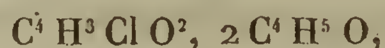
$$C^{12}H^{13}ClO^4$$

qui représente le *monochloracétal*. Les nombres précédents font voir que la substance analysée renfermait une petite quantité de bichloracétal. Quoi qu'il en soit, la formule



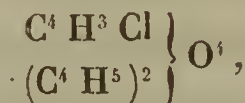
$$C^{12}H^{13}ClO^4,$$

qu'on peut écrire



$$C^4H^3ClO^2,\ 2C^4H^5O,$$

ou



$$\left.\begin{matrix} C^4H^3Cl \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^4,$$

représente de l'acétal dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par 1 équivalent de chlore.

Un produit recueilli entre 158 et 165 degrés a donné à l'analyse :

Carbone.....	45,52	p. 100.
Hydrogène...	8,24	

Un autre produit recueilli à 160 degrés a donné à l'analyse :

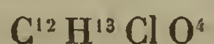
Carbone.....	46,00
Hydrogène...	8,55

Ces analyses montrent que ces produits bouillant vers 160 degrés et au-dessus renferment des quantités plus notables de bichloracétal que le produit qui a passé entre 154 et 159 degrés, et confirment ainsi directement la formule que l'on a adoptée pour ce dernier produit.

Faute d'une quantité suffisante de matière pure, on a été obligé de prendre la densité de vapeur du liquide passant vers 160 degrés, et dont on a donné l'analyse plus haut. Voici les données de cette expérience :

Excès du poids du ballon...	$0^{gr},3371$
Température de la balance..	$10^{\circ},8$
Température du bain......	246°
Baromètre...............	769^{mm}
Capacité du ballon........	136^{cc}
Air restant.............	0

On déduit de ces nombres, pour la densité de vapeur du produit chloré, le chiffre 5,38. La densité de vapeur théorique qui correspond à la formule



$$C^{12}H^{13}ClO^{4}$$

et à une condensation en 4 volumes est de 5,27.

Le monochloracétal est un liquide incolore, doué d'une odeur analogue à celle du bichloracétal. Son point d'ébullition est situé entre 150 et 160 degrés (vers 155 degrés).

On a trouvé pour la densité du produit passant vers 160 degrés le chiffre 1,0195 (à 16 degrés), un peu trop élevé sans doute, puisque ce produit renfermait une petite quantité de bichloracétal.

Le monochloracétal est complétement neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, inattaquable par une solution de potasse caustique ; il ne précipite le nitrate d'argent ni à froid ni à chaud.

Il résulte de ce qui précède que les éléments principaux de l'huile chloralcoolique sont les produits de substitution de l'acétal.

La présence de l'acétal lui-même n'a pas pu être démontrée dans l'huile chloralcoolique, préparée avec l'alcool à 80 degrés. D'un autre côté, il est certain que ni la liqueur des Hollandais ni le chloral n'en font partie.

On peut admettre que les dérivés chlorés de l'acétal se forment en proportions variables, suivant que l'on emploie de l'alcool plus ou moins concentré, suivant la durée de l'action du chlore et suivant la température à laquelle on opère.

Je me suis efforcé d'étudier l'influence de ces diverses circonstances et principalement de rechercher si l'acétal et ses dérivés chlorés se forment toujours dans l'action du chlore sur l'alcool et peuvent être envisagés en conséquence, comme le produit essentiel de cette réaction. Pour faire cette recherche, il m'a paru convenable de faire réagir le chlore d'un côté sur l'alcool très-concentré, de l'autre sur l'alcool très-étendu.

Action du chlore sur l'alcool très-concentré. — On sait que le produit final de l'action du chlore sur l'alcool absolu est le chloral. A l'occasion de ses belles recherches sur ce corps, M. Dumas a été conduit à faire réagir le chlore sur de l'alcool très-concentré et à analyser l'huile chloralcoolique formée dans cette réaction. Il a eu la bonté de me communiquer ces analyses et de me permettre de les publier ici. En voici qui se rapportent à un produit dont le point d'ébullition n'est pas indiqué :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	32,5	C^{12}....	32,5
Hydrogène...	5,1	H^{11}....	4,96
Chlore.......	47,3	Cl^{3}....	48,08
Oxygène.....	15,1	O^{4}....	14,46
	100,0		100,00

On voit que cette analyse s'accorde parfaitement avec la formule



$$C^{12} H^{11} Cl^{3} O^{4}$$

qui représente le trichloracétal.

Voici deux autres analyses qui se rapportent à des produits bouillants l'un à 183 degrés et l'autre à 186 degrés :

	183°	186°
Carbone	35,4	35,6
Hydrogène...	5,9	5,8
Chlore.......	45,1	44,2
Oxygène.....	13,6	14,4

La densité de vapeur de ces deux produits a été pour le premier 6,7 et pour le second 6,6. Ces nombres et les résultats des analyses semblent indiquer que ces liquides étaient constitués par un mélange de bichloracétal et de trichloracétal.

J'ai été dans le cas d'exécuter moi-même une analyse d'un produit qui avait passé à la distillation à 186 degrés, et qui était renfermé, depuis dix-huit ans, dans un petit flacon bouché à l'émeri. C'était un liquide jaune, exhalant une forte odeur d'acide chlorhydrique. Après l'avoir agité avec une solution de potasse caustique, déshydraté et décanté, on l'a distillé; la majeure partie a passé à 188 degrés. Voici l'analyse de ce produit :

$0^{gr},4598$ de matière ont donné 0,619 d'acide carbonique et 0,2634 d'eau.

Ces nombres donnent en centièmes :

		Théorie.	
	Expérience.	Bichloracétal.	Trichloracétal.
Carbone.....	36,72	38,5	32,5
Hydrogène...	6,36	6,42	4,96

On voit, d'après ces chiffres, que la substance analysée était un mélange de bichloracétal et de trichloracétal, con-

clusion qui est corroborée par le point d'ébullition du produit en question.

Je pense que les faits qui viennent d'être exposés ne laissent aucun doute sur l'existence du trichloracétal dans les produits de l'action du chlore sur l'alcool très-concentré.

Action du chlore sur l'alcool très-étendu. — On sait que lorsqu'on fait réagir le chlore à froid sur l'alcool très-étendu, il se forme principalement de l'aldéhyde et de l'acétal. Dans mes expériences, j'ai cru devoir modifier les conditions de cette réaction.

J'ai fait passer du chlore à travers de l'alcool très-étendu, en ayant soin de maintenir la liqueur en ébullition pendant toute la durée de l'expérience, c'est-à-dire jusqu'à ce que le chlore ne fût plus absorbé sensiblement.

On a employé, pour cette expérience, 260 grammes d'alcool à 44 degrés centésimaux. On a placé cet alcool étendu dans un ballon dans lequel on a fait arriver du chlore; les vapeurs et les produits gazeux de la réaction se dégageaient par un tube ascendant et muni de boules propres à condenser les parties les moins volatiles. Ce tube se recourbait ensuite et dirigeait les vapeurs non condensées dans un récipient refroidi.

La liqueur est entrée en ébullition à 83 degrés, mais au bout d'une heure et demie le thermomètre était monté à 95 degrés. Le liquide distillé ayant été cohobé, la température de l'ébullition s'est abaissée à 75 degrés. Au bout d'une heure et demie, on a mis de côté le produit qui s'était de nouveau rassemblé dans le récipient. L'opération ayant été continuée encore pendant trois heures, le ballon s'est coloré en jaune. A ce moment on a laissé refroidir et on a examiné les produits de la réaction.

Examen du résidu. — Le résidu était un liquide jaune très-acide qui a été chauffé au bain-marie. Il s'est volatilisé une petite quantité d'un liquide qui a été réuni aux produits distillés. Ce qui est resté dans la cornue a été évaporé au

bain-marie dans deux capsules plates. Il s'est dégagé beaucoup d'acide chlorhydrique, et le résidu était formé par quelques gouttes d'un liquide brun et acide. On l'a dissous dans une petite quantité d'eau et, après avoir ajouté un excès de craie, on a évaporé au bain-marie. Le résidu sec a été épuisé à plusieurs reprises par l'alcool absolu, puis traité par l'eau bouillante. La solution filtrée et légèrement colorée en brun n'a pas donné de cristaux par l'évaporation. Elle renfermait une petite quantité de sel de chaux qui a montré les réactions suivantes : par l'évaporation et la calcination sur une lame de platine il a laissé un résidu calcaire, l'alcool absolu le précipitait de sa solution aqueuse; chauffé avec du nitrate d'argent, il a donné un abondant précipité noir d'argent réduit, mêlé à une trace de chlorure d'argent.

On peut conclure de ce qui précède que le liquide examiné renfermait un acide organique fixe (1), et formant avec la chaux un sel soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, réduisant le nitrate d'argent. Ses caractères sont ceux de l'acide glycolique. La formation de cet acide dans la réaction du chlore sur l'alcool étendu doit surprendre d'autant moins, que M. Debus l'a rencontré récemment parmi les produits de l'oxydation de l'alcool.

Ajoutons cependant que les essais qualitatifs que l'on vient de décrire et qui ont été faits sur une trop petite quantité de matière, ne suffisent pas pour établir avec certitude le fait dont il s'agit.

Examen du produit distillé. — Les produits distillés qui ont été recueillis dans l'opération précédemment décrite étaient fort acides; ils entraient en ébullition vers 30 à 40 degrés; mais le point d'ébullition s'est élevé rapide-

---

(1) Un acide volatil tel que l'acide formique se serait dégagé sans doute soit pendant l'ébullition du liquide alcoolique, soit pendant l'évaporation du résidu.

ment jusque vers 100 degrés. La partie la plus volatile renfermait de l'*aldéhyde*. Les autres parties étant agitées avec une solution de chlorure de calcium, il s'en est séparé un liquide éthéré que l'on a fait digérer pendant deux jours au bain-marie en vase clos, avec une solution concentrée de potasse caustique.

Il s'est formé du chlorure de potassium et on a pu constater dans la liqueur aqueuse et alcaline la présence des acides *formique* et *acétique*. Ils provenaient des éthers correspondants qui avaient été décomposés par la potasse caustique. Au-dessus de la solution aqueuse se trouvait une couche d'un liquide noir qui a été purifié par la distillation. Le liquide éthéré et incolore ainsi obtenu a été agité avec une solution de chlorure de calcium, puis déshydraté et distillé. Il est entré en ébullition à 100 degrés; mais le thermomètre est monté rapidement à 150 degrés. Presque tout a passé entre 150 et 160 degrés, et on a pu constater facilement que ce liquide était du *monochloracétal*. Quant au produit le plus volatil, et qui n'a distillé qu'en petite quantité, entre 100 et 124 degrés, c'était un mélange de monochloracétal et d'acétal, comme semble le prouver l'analyse suivante :

$0^{gr},2797$ de matière ont donné 0,5621 d'acide carbonique et 0,2714 d'eau.

Ces nombres donnent en centièmes :

		Théorie.	
	Expérience.	Acétal.	Monochloracétal.
Carbone.	54,81	61,02	47,21
Hydrogène. . .	10,78	11,86	8,52

Il résulte de ce qui précède que les produits de l'action du chlore sur l'alcool très-étendu et bouillant sont : l'*aldéhyde*, l'*éther formique*, l'*éther acétique*, l'*acétal* et le *monochloracétal*. Peut-être faut-il ajouter à ces produits l'acide formique et l'acide acétique et l'acide glycolique.

Quant à l'huile chloralcoolique, nous devons la considérer comme un mélange dont les principaux éléments sont l'acétal et ses dérivés chlorés.

Sa composition varie suivant les rapports dans lesquels ces éléments y sont mélangés, et nous avons vu que ces rapports varient eux-mêmes d'après la concentration de l'alcool, la durée de la réaction et de la température à laquelle elle s'accomplit. Bien entendu que les propriétés physiques du produit doivent varier comme sa composition. C'est ce qui explique les discordances que l'on remarque entre les données relatives à ces propriétés physiques. Les chiffres suivants ont été indiqués par divers observateurs, comme expriment la densité de l'huile chloralcoolique (1) : 1,084 (Pfaff), 1,134 (Vogel) et 1,227 (Liebig). Il est évident que ces observateurs ont eu affaire à des produits différents. A en juger par les densités, M. Pfaff avait en main principalement du monochloracétal, M. Vogel du bichloracétal, et M. Liebig du trichloracétal.

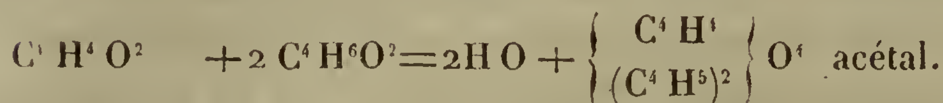
Les mêmes incertitudes ont régné dans la science concernant le point d'ébullition de l'huile chloralcoolique. Elles s'expliquent si aisément par l'ensemble des faits que nous avons décrit dans le cours de ce Mémoire, que nous croyons inutile d'insister sur ce point. Nous voulons seulement faire remarquer ici que les produits formés par l'action du chlore sur l'alcool sont d'autant plus riches en chlore que l'alcool est plus concentré, que la réaction dure plus longtemps et que la température est plus élevée. D'un autre côté, on pourrait même admettre que les produits de l'action du chlore sur l'alcool absolu sont les mêmes que ceux qui se forment dans le cas de l'alcool aqueux. En effet, on a observé la formation de l'aldéhyde au commencement de la réaction dont il s'agit, et on peut croire qu'elle donne naissance successivement à une série de corps de plus en

(1) Gmelin, *Handbuhc*, tome IV, page 691.

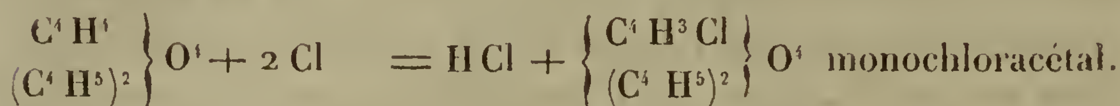
plus riches en chlore. Les produits qui se forment ainsi et qui se transforment successivement les uns dans les autres prennent naissance en vertu des réactions suivantes dans lesquelles on remarque une sorte de progression naturelle :



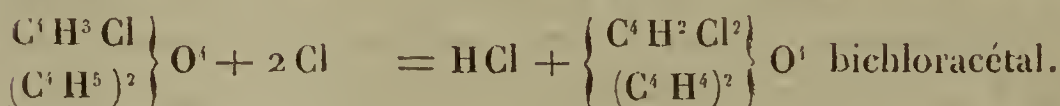
$$C^4H^6O^2 + 2\,Cl = 2\,HCl + C^4H^4O^2 \quad \text{aldéhyde.}$$



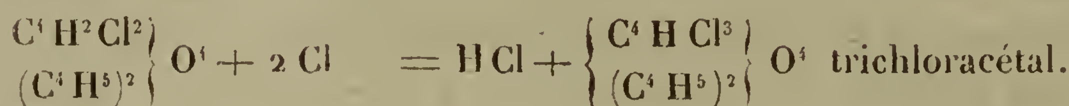
$$C^4H^4O^2 + 2\,C^4H^6O^2 = 2\,HO + \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^4 \quad \text{acétal.}$$



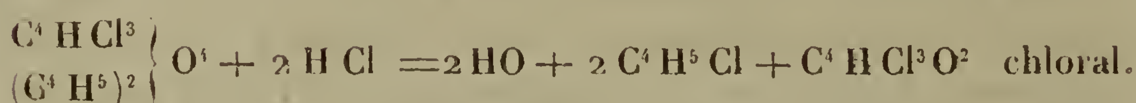
$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^4 + 2\,Cl = HCl + \left\{\begin{matrix} C^4H^3Cl \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^4 \quad \text{monochloracétal.}$$



$$\left.\begin{matrix} C^4H^3Cl \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^4 + 2\,Cl = HCl + \left\{\begin{matrix} C^4H^2Cl^2 \\ (C^4H^4)^2 \end{matrix}\right\} O^4 \quad \text{bichloracétal.}$$



$$\left.\begin{matrix} C^4H^2Cl^2 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^4 + 2\,Cl = HCl + \left\{\begin{matrix} C^4HCl^3 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^4 \quad \text{trichloracétal.}$$



$$\left.\begin{matrix} C^4HCl^3 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^4 + 2\,HCl = 2\,HO + 2\,C^4H^5Cl + C^4HCl^3O^2 \quad \text{chloral.}$$

On remarquera que la formation du chloral se déduit très-aisément de celle du trichloracétal, et qu'il existe la même relation entre les formules de ces corps que celle qui existe entre l'aldéhyde et l'acétal. Ajoutons que l'on a observé la formation de l'éther chlorhydrique dans la réaction du chlore sur l'alcool absolu. Cet éther chlorhydrique peut prendre naissance non-seulement par l'action de l'acide chlorhydrique formé sur l'excès d'alcool, mais encore comme produit secondaire de la décomposition du trichloracétal par cet acide chlorhydrique.

SUR LA FORMATION DU CYANOGÈNE ;

PAR M. LANGLOIS.

L'eau joue-t-elle un rôle dans la production du cyanure de potassium par le passage du gaz azote sur un mélange incandescent de charbon et de carbonate de potasse?

On sait aujourd'hui combien il est facile de produire du cyanure de potassium aux dépens de l'azote de l'air et sans l'intervention des matières animales.

Ce fait important, entrevu pour la première fois par M. Desfosses, n'a pas échappé à M. Thompson, qui a signalé l'existence du cyanure de potassium dans le produit de la calcination en vase ouvert de la potasse du commerce avec du coke et de la limaille de fer.

En rapportant ce résultat (1), M. Berzelius ajoute qu'il serait intéressant de savoir si le coke, dans cette opération, produit plus de cyanogène que la quantité qui correspond à l'azote qu'il renferme lui-même.

M. Fownes a fait à cet égard quelques expériences (2). Il a constaté que le charbon extrait du sucre cristallisé, mélangé avec du carbonate de potasse pur, donne naissance à du cyanure de potassium lorsqu'on le soumet à un courant d'azote dans un tube chauffé au rouge. On pouvait à la rigueur, après cette expérience, ne plus conserver aucun doute sur la possibilité de l'union directe du carbone à l'azote en présence des bases alcalines.

A peu près à la même époque, j'annonçais de mon côté que le gaz ammoniac sec, passant sur des charbons ardents, produisait du cyanure d'ammonium (3). Un peu plus tard, MM. Erdmann et Marchand répétèrent l'expérience de M. Fownes, et n'obtinrent pas la plus petite trace de cyanure de potassium. Au nombre des conditions qu'ils ont observées ils indiquent la dessiccation du gaz azote avant son passage sur le mélange de carbonate de potasse et de charbon.

M. Berzelius mentionne des expériences de M. Wöhler qui s'accordent parfaitement avec ces dernières; mais elles

---

(1) *Rapport sur les progrès de la Chimie*, traduction française, année 1842, page 43.

(2) Journal *l'Institut*, n° 413, page 406.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome I, page 117.

démontrent de plus qu'il se produit toujours du cyanure de potassium lorsque l'azote est humide ou que la potasse est hydratée (1).

De ces faits, M. Berzelius est disposé à croire que l'eau, par sa décomposition, concourt d'abord à la formation de l'ammoniaque, et celle-ci ensuite, d'après son action bien connue sur le charbon, à la production du cyanogène.

Cette opinion émise en 1844 se trouve un peu ébranlée en 1847, par suite de nouvelles expériences de M. Newton, expériences qui ont conduit à la fabrication en grand du cyanure de potassium sans l'emploi des matières animales (2).

MM. Possoz et Boissière ont élevé en Angleterre une usine dans laquelle on prépare des cyanures à l'aide de l'azote de l'air; ils n'ont pas observé, assurent-ils, que la présence de l'eau en facilitât la formation (3).

On aurait donc pu admettre ces résultats et ne pas chercher à en constater soi-même l'exactitude. C'est sans doute ainsi que je me serais conduit si, pour expliquer le rôle actif de l'eau dans cette opération, M. Berzelius ne m'avait pas fait l'honneur de rappeler mon travail sur la production du cyanure d'ammonium. Il y avait par conséquent quelque intérêt pour moi et peut-être aussi pour la science à répéter des expériences sur lesquelles d'ailleurs des chimistes très-distingués avaient émis des opinions tout à fait opposées.

J'ai cru devoir opérer d'abord dans les conditions où personne ne conteste la formation du cyanogène, c'est-à-dire avec de l'azote humide et de la potasse hydratée.

L'appareil dont je me suis servi se composait d'un tube

---

(1) BERZELIUS, *Rapport annuel sur les progrès de la Chimie*, traduction française, année 1844, page 44.

(2) BERZELIUS, *Rapport annuel sur les progrès de la Chimie*, année 1847, page 116.

(3) MM. PELOUZE et FREMY, *Chimie générale*, tome II, 2e édition, page 467.

à boules contenant de l'eau ; d'un tube en verre vert long de $0^{m},75$ rempli de tournure de cuivre, recouvert de clinquant et placé dans un fourneau en tôle; d'un tube en porcelaine renfermant le mélange de potasse et de charbon, traversant un fourneau à réverbère et communiquant au moyen d'un tube en caoutchouc avec un vase aspirateur de 10 litres environ, portant deux tubulures à la partie supérieure et une à la partie inférieure. A ces tubulures existent des robinets servant à l'introduction ou à l'écoulement de l'eau, sans qu'on soit obligé de toucher en rien aux dispositions de l'appareil, ce qui permet de faire marcher l'opération pendant dix à douze heures sans aucune interruption.

Le vase aspirateur étant plein d'eau et les robinets fermés, on porte au rouge le tube de porcelaine et on élève presque à la même température la tournure de cuivre. On ouvre alors très-faiblement le robinet inférieur du vase aspirateur pour que l'eau s'en écoule lentement, et on ouvre aussi un autre robinet placé entre ce même flacon et le tube de porcelaine. Les choses se trouvant ainsi disposées, l'air arrive dans l'appareil en passant successivement par le tube à boules, où il se sature d'humidité, sur la tournure de cuivre à laquelle il cède son oxygène, et dans le tube de porcelaine où l'azote exerce son action sur le mélange incandescent de charbon et de potasse. On a continué l'opération pendant une journée entière, on a laissé refroidir l'appareil, et on a retiré ensuite du tube de porcelaine la masse charbonneuse imprégnée de potasse pour la traiter par de l'eau distillée. La liqueur provenant de l'action de l'eau a été versée, après avoir été filtrée, dans une dissolution aqueuse de sulfate de protoxyde et sesquioxyde de fer. On a vu se former aussitôt un précipité abondant que l'acide chlorhydrique a dissous en partie en restant sans action sur une matière bleue qui n'était autre chose que du bleu de Prusse. La production du cyanogène dans cette opération était donc une preuve qu'on s'était placé dans

de bonnes conditions. Il restait alors à savoir si en opérant de la même manière, mais en employant des substances privées complétement d'eau, on obtiendrait encore le même résultat.

On a pris du carbonate de potasse provenant de la calcination modérée du bicarbonate de potasse et du charbon très-sec et bien calciné. L'air, au lieu de traverser le tube à boules contenant de l'eau comme dans l'expérience précédente, traversait ce même tube rempli d'acide sulfurique monohydraté, et de plus deux tubes à chlorure de calcium, l'un placé après le tube à boules, l'autre fixé entre le vase aspirateur et le tube de porcelaine. Dans ces nouvelles conditions, où toutes les précautions ont été prises pour éviter la présence de l'eau, il s'est encore produit du cyanure de potassium.

Les choses se passent toujours ainsi quand on se sert de tubes de porcelaine; mais il n'*en* est plus de même si l'on emploie des tubes en terre vernissés intérieurement. On ne voit plus alors se former de cyanogène soit avec l'azote humide, soit avec l'azote sec. J'ai observé ce fait lorsque, dans un but d'économie, j'ai voulu substituer les tubes de terre aux tubes en porcelaine.

Le vernis intérieur des premiers de ces tubes est formé, comme on sait, avec du verre fusible contenant de l'oxyde de plomb qui détruit sans doute le cyanogène au fur et à mesure de sa formation. Ce qui prouve qu'il doit en être ainsi, c'est que du cyanure de potassium, ajouté dans les tubes de terre au mélange de charbon et de potasse, ne s'est plus retrouvé après l'opération.

On doit attribuer à des phénomènes de cette nature les résultats négatifs que MM. Erdmann et Marchand ont obtenus en répétant les expériences de M. Fownes; car on ne peut plus mettre en doute aujourd'hui l'union directe de l'azote sec ou humide au charbon en présence des bases alcalines.

NOTE SUR LA PRODUCTION DE L'HYDROPHANE ARTIFICIELLE;

Par M. LANGLOIS.

On sait déjà, par les travaux d'Ebelmen (1), que les éthers siliciques, exposés à l'air humide, se décomposent, dégagent de l'alcool et laissent déposer de la silice agrégée, dont les caractères physiques varient, suivant que les éthers sont purs ou contiennent encore un peu de chlorure de silicium. Dans le premier cas la silice est transparente, molle d'abord, mais acquiert avec le temps une très-grande dureté, de manière à ressembler tout à fait au cristal de roche. Dans le second cas elle perd sa transparence par la dessiccation, et ne la reprend que lorsqu'on la met en contact avec de l'eau. Cette dernière silice, d'après Ebelmen, a toutes les propriétés du minéral appelé *hydrophane*. Les conditions dans lesquelles ces deux espèces se produisent, indiquent bien que l'une a pour origine l'éther silicique et l'autre le chlorure de silicium. En effet, on obtient d'autant plus de silice opaque que l'éther renferme une plus forte proportion de chlorure silicique.

La préparation de l'hydrophane artificielle par cette méthode est longue, elle ne dure pas moins de deux à trois mois, temps nécessaire pour la disparition complète de l'alcool et de l'acide chlorhydrique.

Le procédé que je vais indiquer, dû un peu au hasard, est beaucoup plus prompt; il fournit instantanément et abondamment de la silice agrégée, et peut aider aussi à l'interprétation de certains phénomènes naturels auxquels font allusion les récentes communications que MM. Kuhlmann et Daubrée ont faites à l'Académie des Sciences (2).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVI, page 152.
(2) *Compte rendu* de la séance du 16 novembre 1857.

C'est pendant la préparation du chlorure de silicium que nous avons vu se produire des lamelles siliceuses, transparentes, se laissant couper et briser comme du verre. Un de nos pharmaciens sous-aides, M. Commaille, que j'avais chargé de cette préparation, se trouva incommodé par les vapeurs irritantes de chlorure silicique qui s'échappaient du récipient; il eut alors la pensée d'adapter à ce récipient un tube recourbé plongeant légèrement dans une éprouvette remplie d'eau. Par le contact de l'eau, le chlorure donna naissance à de la silice gélatineuse, par le contact de l'air humide à de la silice concrète, tapissant la partie interne du tube de verre. Cette substance formait deux couches, l'une inférieure amorphe, l'autre supérieure représentée par des lames minces, mais assez résistantes.

Ce phénomène n'a pas besoin d'explication, il se comprend facilement, et se comprendra mieux encore quand on saura qu'en changeant un peu les conditions de l'opération, on arrive à n'obtenir que de la silice lamelleuse. Il suffit pour cela de recueillir le gaz chlorure silicique dans un globe de verre où l'on entretient constamment de l'air humide. On réalise presque ces conditions en ajustant au tube abducteur, portant le gaz silicique, un entonnoir de verre renversé, dont les bords reposent légèrement à la surface d'une nappe d'eau. Le gaz se décompose avant d'atteindre l'eau, et la silice, douée d'une assez grande cohésion, se dépose sur les parois de l'entonnoir. Il est bon cependant de faire remarquer que l'opération marche avec d'autant plus de régularité et de succès, qu'on a eu le soin d'établir un certain rapport entre la rapidité du dégagement du chlorure de silicium et le degré d'humidité de l'atmosphère dont le gaz doit recevoir l'action.

La silice agrégée, ainsi obtenue, possède les propriétés de l'hydrophane : humide, elle est diaphane ; sèche, elle est opaque, mais elle reprend sa diaphanéité au contact de l'eau. Sous ce dernier état elle a l'aspect et presque la con-

texture de fragments de verre très-minces. Quand elle se brise, la cassure en est nette. L'eau la pénètre en déplaçant une foule de petites bulles d'air. La chaleur rouge en chasse l'eau d'hydratation sans lui faire perdre la propriété de s'unir de nouveau avec ce liquide.

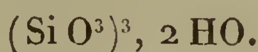
Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique, elle se dissout à chaud dans une solution concentrée de potasse caustique.

Conservée pendant plusieurs jours dans de l'air sec, et portée ensuite à une haute température dans un creuset de platine, elle a perdu de 11,50 à 12 pour 100 d'eau.

En admettant, d'après ce résultat, qu'elle soit composée de

Eau..........	11,68
Acide silicique. .	88,32

sa formule serait



$$(SiO^3)^3, 2HO.$$

Cette constitution la rapprocherait de quelques hydrates naturels connus sous le nom générique de *résinite*.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la densité de l'Ozone ; par MM. Th. Andrews et P.-G. Tait (1).

On sait que l'ozone qui se forme par l'électrolyse de l'eau est toujours disséminé dans une grande masse d'oxygène. C'est ainsi que le gaz dégagé au pôle positif par l'élec-

(1) *Chem. Gaz.*, 1857, page 319; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIV, page 128 (nouvelle série, tome XXVIII), octobre 1857.

trolyse de 8 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique ne contient que $\frac{1}{350}$ de son poids d'ozone.

D'un autre côté, le mercure détruit très-rapidement ce principe. Ces circonstances rendent très-délicates les expériences que l'on peut entreprendre pour déterminer la densité de l'ozone.

La seule méthode qui ait paru applicable à cette détermination consiste à chauffer l'oxygène renfermant de l'ozone à 230 degrés et à déterminer la densité de l'ozone par le changement de volume que subit le mélange gazeux. Dans ces expériences on a toujours observé une augmentation de volume. Les vases employés avaient une capacité de 200 à 600 centimètres cubes, et se terminaient par des tubes de verre de 2 millimètres de diamètre et recourbés en U.

On introduisait de l'acide sulfurique dans la courbure. La quantité d'ozone que renfermait un de ces appareils était déduite de la quantité d'ozone qui était contenue dans deux appareils semblables placés de chaque côté du premier et qui avaient été remplis de gaz ozonisé en même temps que lui.

Les effets des oscillations de la température et de la pression pendant l'opération ont été éliminés par la comparaison avec les changements de volumes qu'éprouvait un gaz renfermé dans un vase pareil à celui où s'opérait la transformation de l'ozone en oxygène.

Comme résultat général de ces recherches, MM. Andrews et Tait indiquent que la densité de l'ozone est quatre fois plus grande que celle de l'oxygène, dans la supposition que l'ozone soit une modification allotropique de ce gaz.

Sur l'Acide phlorétique ; par M. H. Hlasiwetz (1).

On sait par les recherches de M. Stas que la phloridzine, le principe cristallisable de l'écorce de racine de pommier, se dédouble sous l'influence de l'acide sulfurique faible en phlorétine et en une matière sucrée. J'ai démontré, il y a quelque temps, que la phlorétine se décompose elle-même sous l'influence des alcalis en un acide particulier, l'acide phlorétique, et en une substance neutre et sucrée, analogue à l'orcine et que j'ai nommée *phloroglucine*. Ayant soumis l'acide phlorétique à une étude attentive, j'ai reconnu que par sa composition et ses propriétés il venait se ranger dans le groupe des acides aromatiques. C'est un homologue de l'acide salicylique. Il est bibasique et sa composition doit être exprimée par la formule



$$C^{18} H^{10} O^{6}.$$

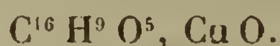
Pour préparer l'acide phlorétique on dissout la phlorétine dans de la potasse d'une densité de 1,25 dans la proportion de 4 grammes de phlorétine sur 200 centimètres cubes de solution alcaline. On fait bouillir et on évapore jusqu'à consistance d'un sirop épais. Après avoir ajouté de l'eau, on fait passer un courant d'acide carbonique à travers la liqueur, pour saturer l'excès de potasse, on évapore de nouveau et on reprend par l'alcool bouillant. La solution alcoolique mélangée avec de l'éther laisse déposer du phlorétate de potasse sous la forme d'un liquide oléagineux. On le sépare par décantation; on le dissout dans l'eau, on concentre et on décompose la solution sirupeuse par l'acide chlorhydrique. L'acide phlorétique se sépare et fait prendre la liqueur en masse. Les cristaux exprimés sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau.

L'acide phlorétique forme de longs prismes friables. Il

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.*

se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il est bibasique. Ses sels cristallisent facilement. Lorsqu'on sature l'acide phlorétique libre par des carbonates, on obtient des phlorétates qu'on doit envisager comme acides ; car ils ne renferment qu'un seul équivalent de métal. Le phlorétate acide de cuivre, préparé comme le salicylate correspondant, forme de beaux prismes vert émeraude, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, solubles dans l'éther. Ils renferment, à l'état sec,



$$C^{16} H^{9} O^{5}, Cu O.$$

Les phlorétates neutres se forment dans les mêmes circonstances que les salicylates correspondants.

Lorsqu'on ajoute de l'eau de baryte à une solution bouillante de sel de baryte acide, on obtient un précipité volumineux qu'on peut purifier par voie de cristallisation dans l'eau bouillante. Ce sel renferme, $C^{18} H^{9} O^{5}, 2 Ba O + 4 HO$. Il perd 4 équivalents d'eau à 100 degrés. Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps une solution éthérée de phlorétate de cuivre, il s'en sépare des paillettes bleues d'un sel de cuivre qui, desséché à 120 degrés, renferme



$$C^{18} H^{9} O^{5}, 2 Cu O \quad (1).$$

On a préparé l'éther phlorétique; $C^{18} H^{9} O^{5}, 2 C^{4} H^{5} O$ en décomposant le phlorétate de potasse (en solution alcoolique) ou le phlorétate d'argent par l'iodure d'éthyle. C'est un liquide épais dont le point d'ébullition est situé au-dessous de 265 degrés. L'acide nitrique convertit cet éther en un dérivé nitré, $C^{18} H^{8} (Az O^{4}) O^{5}, C^{4} H^{5} O$, liquide oléagineux qui se concrète bientôt en une masse de cristaux jaunes.

---

(1) L'auteur admettant que l'acide phlorétique est bibasique, le sel de cuivre parfaitement sec devrait renfermer $C^{18} H^{8} O^{4}, 2 Cu O$. La formule qu'il donne ferait supposer que les sels qu'il regarde comme neutres sont réellement basiques et que l'acide phlorétique est monobasique.

(A. W.)

L'éther amylphlorétique, $C^{18}H^9O^5, C^{10}H^{11}O$, qu'on peut obtenir comme le composé éthylique correspondant, est un liquide épais dont le point d'ébullition est situé au-dessus de 290 degrés.

Acide binitrophlorétique. — L'acide nitrique concentré réagit d'une manière très-énergique sur l'acide phlorétique. Il se forme dans cette réaction un acide nitrogéné solide, jaune, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. C'est l'acide binitrophlorétique, $C^{16}H^8(AzO^4)^2O^6$.

Acide bibromophlorétique. — Le brome réagit avec énergie sur l'acide phlorétique sec, en dégageant de l'acide bromhydrique et en formant le composé, $C^{18}H^8Br^2O^6$.

L'acide bibromophlorétique se dépose en prismes durs du sein de sa solution alcoolique. Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et soluble dans l'éther.

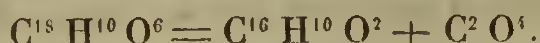
Acide phloréthylamique.—Lorsqu'on traite l'éther phlorétique par l'ammoniaque, il s'y dissout peu à peu en se décomposant.

Par l'évaporation de la liqueur on obtient une masse cristalline qu'on purifie en la faisant recristalliser dans l'eau. C'est l'acide phloréthylamique, $C^{18}H^{11}AzO^4$. Il forme des prismes fins et brillants solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther, et fusibles de 110 à 115 degrés.

On sait que l'acide salicylique $C^{14}H^6O^6$ donne, par la distillation avec de la baryte, de l'hydrate de phényle $C^{12}H^6O^2$. L'acide phlorétique donne, dans les mêmes circonstances, un composé $C^{16}H^{10}O^2$ que je regarde comme homologue avec l'hydrate de phényle. Pour l'obtenir, on mélange le phlorétate de baryte avec de la chaux caustique et un peu de poudre de verre, et on distille ce mélange. On obtient ainsi un liquide brun que l'on rectifie. A l'état de pureté, il est incolore et paraît bouillir à 220 degrés;

il est doué d'une odeur aromatique qui rappelle celle de l'hydrate de phényle. Il est plus dense que l'eau et presque insoluble dans ce liquide. Sa densité à 12 degrés a été trouvée égale à 1,0374.

Je pense que ce composé est au xylol de M. Cahours $C^{16}H^{10}$ ce que l'hydrate de phényle est à la benzine. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



$$C^{18}H^{10}O^{6} = C^{16}H^{10}O^{2} + C^{2}O^{4}.$$

Sur une nouvelle base dans le liquide musculaire ;
par M. A. Strecker (1).

Dans la préparation de la créatine par le procédé de M. Liebig, on obtient, comme on sait, un liquide sirupeux qui contient encore diverses substances définies, parmi lesquelles M. Liebig a signalé la créatinine, des inosates et des lactates. On peut isoler de cette eau mère une substance nouvelle, douée de propriétés légèrement basiques et que je propose de nommer *sarcine*. Pour l'isoler, on précipite les eaux mères préalablement étendues et bouillantes par l'acétate de cuivre, on recueille le précipité et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. La solution évaporée laisse déposer des cristaux encore colorés de sarcine. On les redissout dans l'eau bouillante, on ajoute de l'hydrate de protoxyde de plomb, on filtre et on fait passer de l'hydrogène sulfuré à travers la liqueur. Par une nouvelle concentration, la solution filtrée laisse déposer une poudre cristalline qui constitue la sarcine pure.

Cette substance supporte sans se décomposer une température de 150 degrés. Chauffée à une température plus élevée, elle laisse dégager de l'acide prussique et donne un sublimé blanc peu volatil, peut-être de l'acide cyanurique. Elle

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CII (nouvelle série, t. XXVI), page 204, mai 1857.

exige, pour se dissoudre, 300 parties d'eau froide, 78 parties d'eau bouillante, 900 parties d'alcool bouillant. Ces solutions ne ramènent pas au bleu le papier de tournesol rouge. La composition de la sarcine est représentée par la formule $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{2}$.

Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant; par le refroidissement, il se dépose des tables incolores, nacrées, qui renferment $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{2}$, $HCl + 2Aq$. La solution concentrée de ce sel donne, avec le chlorure de platine, un précipité cristallin jaune, qui renferme $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{2}$, HCl, HCl^{2}.

Comme d'autres bases faibles la sarcine se combine avec les oxydes métalliques et même avec la potasse et la soude.

Elle se dissout très-facilement dans la potasse. Avec la baryte, elle forme une combinaison cristalline $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{2}$, $2BaO + 2Aq$. Elle précipite les sels de zinc, de cuivre, de mercure, d'argent. Le précipité formé par le nitrate d'argent renferme $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{2}$, AgO, AzO^{5}; avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent la sarcine forme un précipité gélatineux qui renferme $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{2}$, $2AgO$. On voit que cette base se rapproche par ses propriétés et par sa composition de la guanine et de la caféine. Elle ne diffère de la guanine $C^{10}H^{5}Az^{5}O^{2}$ que par les éléments de AzH.

Elle possède exactement la même composition que l'hypoxanthine de M. Scheerer. Je ne pense pas cependant, d'après l'examen comparatif que j'ai fait des propriétés des deux corps, qu'ils soient identiques entre eux.

100 parties de viande de bœuf renferment au moins 0,22 parties de sarcine.

Formation artificielle de l'Acide margarique; par M. Becker (1).

M. Becker a formé artificiellement l'acide margarique en décomposant le cyanure de cétyle par la potasse caustique, selon le procédé de MM. Dumas, Malaguti, Leblanc, et MM. Frankland et Kolbe.

Il s'est procuré le cyanure de cétyle en traitant de l'iodure de cétyle par une solution alcoolique de cyanure de potassium. L'acide qu'il a obtenu par la décomposition du cyanure de cétyle par la potasse présente la composition de l'acide margarique; mais son point de fusion est situé à 52—53 degrés; trop bas par conséquent pour qu'on puisse affirmer que l'acide en question est identique avec l'acide margarique fusible à 60 degrés.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la structure et le mouvement des glaciers; par MM. Tyndall et Huxley (2).

Lu à la Société Royale de Londres le 15 janvier 1857.

Les lois du mouvement des glaciers, telles que les ont établies dans les trente dernières années les observations des physiciens et des géologues, conduisent à une consé-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CII (nouvelle série, t. XXVI, mai 1857), page 209.

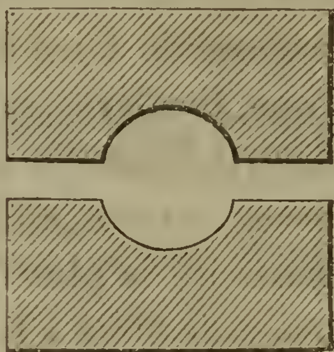
(2) *Transactions philosophiques* pour 1857, page 327.

quence singulière. Le glacier se comporte exactement comme le ferait une pâte semi-fluide, sous l'influence de la pesanteur : la surface supérieure du glacier descend plus vite que la surface inférieure, le milieu plus vite que les bords; si la vallée qu'il occupe présente des étranglements ou des variations brusques de profondeur, la masse du glacier se moule exactement, et sans se briser, sur toutes ces irrégularités ; en un mot il semble que la glace, que chacun sait être un des corps les moins ductiles lorsqu'on la prend en fragments de médiocres dimensions, devienne éminemment plastique et comparable à un fluide visqueux lorsqu'on la considère en grandes masses. Les faits parlent d'une manière si frappante, que lorsque M. Forbes a formellement proposé d'expliquer les propriétés des glaciers en leur attribuant la plasticité d'un fluide pâteux, cette hypothèse a été généralement admise, malgré ce qu'elle offre de contradictoire avec les propriétés les mieux connues de la glace.

M. Tyndall s'est proposé de faire disparaître cette difficulté et de montrer que la glace, sans être le moins du monde douée de plasticité, possède une propriété remarquable, facile à observer, et susceptible de produire les mêmes effets que la plasticité la plus complète. Si l'on met en contact deux morceaux de glace à la température de zéro et par conséquent recouverts d'une couche mince d'eau produite par la fusion, l'eau qui mouille les surfaces de contact se congèle et les deux fragments se réunissent en un seul. Rien de pareil n'a lieu lorsque, la glace étant au-dessous de zéro, sa surface est parfaitement sèche. Ce phénomène se produit journellement sous nos yeux, même lorsque la température de l'atmosphère est très-supérieure à zéro, il peut même avoir lieu sous l'eau chaude; néanmoins il paraît avoir été signalé pour la première fois par M. Faraday en 1850 dans une leçon à l'Institution Royale de Londres. Il est facile de comprendre comment il peut servir à expliquer la plasticité apparente de la glace. Sous l'influence d'une pres-

sion ou d'une traction, une masse de glace commence par se briser, les fragments dans lesquels elle se divise glissent les uns sur les autres, de manière à obéir aux forces qui les sollicitent, mais ils ne tardent pas à se souder les uns aux autres et à reformer une masse cohérente qui paraît avoir changé de forme comme un corps plastique sous l'influence des forces extérieures.

Si cette manière de voir est exacte, il est clair qu'un fragment de glace de médiocres dimensions doit être capable de changer de forme sous l'influence de la pression tout aussi bien que la masse énorme d'un glacier. C'est ce que M. Tyndall a démontré par des expériences en apparence très-paradoxales. Il a pris, par exemple, une sphère de glace de quelques centimètres de diamètre et, à l'aide d'une presse hydraulique, l'a pressée entre deux pièces de bois dur, qui laissaient entre elles une cavité lenticulaire, *fig.* 1. La glace



s'est d'abord brisée en petits fragments, mais elle n'a pas tardé à se réunir en une masse cohérente, et *en quelques secondes* la sphère a été transformée en une lentille transparente, exactement moulée sur la cavité où on l'avait placée. Avec des moules appropriés, M. Tyndall a transformé, sans plus de difficulté, cette lentille en un disque plat et même en une coupe hémisphérique creuse. Un prisme droit de glace peut de même être amené à la forme d'un demi-anneau de telle courbure que l'on veut; en un mot, toutes les déformations qui s'observent dans les glaciers et qui ont fait croire à la viscosité de la glace peuvent être aisément

imitées, et il est clair qu'un observateur qui ne serait témoin que du commencement et de la fin de chaque expérience, qui ne verrait pas par conséquent la glace se briser en minces fragments avant de se mouler sur les corps qui la pressent et de reformer une masse cohérente, serait invinciblement entraîné à regarder la glace comme aussi plastique que la terre glaise.

Le mécanisme du changement de forme des glaciers se trouve ainsi expliqué par les propriétés de la glace, mais il est à remarquer qu'il y a une différence essentielle entre les conditions des expériences de M. Tyndall et les conditions naturelles où se trouve un glacier. Dans les expériences de M. Tyndall, la glace doit passer brusquement d'une forme donnée à une forme très-différente. Dans les glaciers, le changement de forme est continu, et cette circonstance explique pourquoi les alternatives de rupture et de réunion des fragments de glace ne sont pas visibles dans un glacier. Elles se manifestent cependant d'une manière assez évidente, car on ne saurait rapporter à une autre cause le craquement que tant d'observateurs ont entendu sur les glaciers. Lorsque le fond de la vallée du glacier présente un changement très-brusque de niveau, la masse du glacier se divise en blocs distincts, qui se réunissent de nouveau lorsqu'ils sont arrivés en un point où l'inclinaison est plus douce.

Afin de juger par lui-même de l'accord de la théorie avec les faits, M. Tyndall a visité les principaux glaciers de Suisse et de Savoie, et pour cette exploration il s'est associé un naturaliste distingué, M. Huxley, de la Société Royale de Londres. Ces deux observateurs ont été naturellement conduits à s'occuper de quelques autres points délicats de la théorie des glaciers, comme la structure veinée de la glace, la formation des bandes de boue qui s'observent à la surface des glaciers, etc. Pour cette partie de leur travail, qui est d'un intérêt trop spécial pour trouver place

dans ces *Annales*, je me bornerai à renvoyer à leur Mémoire (1).

Note sur la plasticité apparente des glaciers; par M. James Thomson (2).

Lue à la Société Royale de Londres le 7 mai 1857.

Les lecteurs de ces *Annales* se rappelleront sans doute l'importante expérience, imaginée par M. James Thomson, et exécutée par M. William Thomson, relative à l'influence de la pression sur l'abaissement du point de fusion de la glace (3). M. James Thomson a pensé que le principe établi par cette expérience devait jouer un rôle dans l'explication de la plasticité apparente des glaciers, et les considérations qu'il expose nous semblent de nature à faire mieux comprendre soit les phénomènes des glaciers, soit les expériences si curieuses de M. Tyndall.

« Soit, dit M. James Thomson, une masse de glace à zéro, légèrement poreuse et contenant une petite quantité d'eau répandue dans ses pores, et concevons qu'on y applique des forces qui tendent à en altérer la forme; partout où il y aura une compression de la glace, le point de fusion descendra au-dessous de zéro, température actuelle de la masse. Il y aura donc dans les parties comprimées un commencement de fusion, accompagné d'un abaissement de température dû à l'absorption de la chaleur latente de fusion. L'eau produite par cette liquéfaction se répandra dans les pores de la masse entière et ira des points où la pression est la plus forte aux points où elle est la plus

---

(1) M. Huxley a publié dans le *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XIV, page 241, un Mémoire spécial sur la structure des glaciers; M. John Ball en a critiqué les conclusions dans le même recueil, même volume, p. 481.

(2) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome XIV, page 548.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXV, page 376.

faible. Il résulte de là une disparition de l'excès de pression qui avait lieu en de certains points et qui y avait déterminé une fusion de la glace et un abaissement de température. Mais dès que l'excès de pression a disparu, l'abaissement de température détermine la congélation de l'eau, et il résulte de ces phénomènes un changement de forme équivalent à celui qui se produirait dans un corps plastique. La glace nouvellement formée n'éprouve pas d'abord l'effort des forces extérieures, mais une partie de la masse ne peut céder sans qu'une autre partie soit à son tour soumise à la pression et se comporte de la même manière, et il se produit en définitive une succession continuelle de pressions locales, suivies de liquéfactions et de congélations nouvelles. Cette succession doit continuer tant que dure l'action des forces extérieures. »

Recherches électrolytiques; par M. Magnus (1).

Lorsqu'un électrolyte est soumis à l'action de la pile à l'état de dissolution, on sait que dans de certaines conditions l'électrolyte peut être seul décomposé, et que dans d'autres conditions le dissolvant peut se décomposer comme l'électrolyte. De même lorsque plusieurs électrolytes dissous dans un même liquide sont soumis à l'action de la pile, il peut arriver qu'ils ne soient pas tous décomposés ou qu'ils le soient tous ensemble, suivant les conditions de l'expérience. C'est ce phénomène intéressant que M. Magnus s'est proposé d'étudier (2).

La condition qui a le plus d'influence sur ces phénomènes

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CII, page 1, septembre 1857.

(2) M. Magnus s'est également occupé de discuter les arguments que Daniell avait cru trouver dans ses expériences électrolytiques en faveur de l'hypothèse de Davy sur la constitution des sels; pour toute cette partie nous renverrons le lecteur au Mémoire original.

est l'intensité du courant. Un sel métallique quelconque étant dissous dans l'eau et la dissolution placée dans un appareil de décomposition, tant que l'intensité du courant ne dépasse pas une certaine limite, le sel est seul décomposé; lorsque cette limite est dépassée, l'eau elle-même prend part à la décomposition. M. Magnus a reconnu que la valeur de cette limite est indépendante de la longueur de la colonne liquide décomposée, pourvu que sa section soit partout la même. Les expériences par lesquelles il a démontré cette loi n'ont pas été sans difficultés. Le liquide à décomposer était une dissolution de sulfate de cuivre renfermée dans un vase rectangulaire en verre, de 2 centimètres de largeur; deux électrodes en cuivre ayant exactement la largeur du vase, plongeaient dans le liquide, et l'une d'elles demeurant fixe, l'autre était successivement éloignée de 1, de 2, de 3, etc., centimètres; enfin un rhéostat permettait de faire varier à volonté l'intensité du courant, et un galvanomètre la mesurait. Les électrodes étant placées à une distance donnée et une longueur déterminée du rhéostat étant introduite dans le circuit, on fermait le circuit pendant quinze secondes, et si pendant cette courte durée il y avait de l'hydrogène dégagé en quantité visible à la loupe, on regardait la limite en question comme dépassée; on réduisait graduellement l'intensité du courant jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène cessât d'être sensible dans une expérience de quinze secondes de durée. Si l'on avait laissé les expériences durer trop longtemps, on aurait toujours fini par observer un dégagement d'hydrogène; le sel réduit dans la couche liquide qui environne l'électrode négative n'étant pas remplacé par le sel des couches voisines, cette couche devient de moins en moins concentrée, et l'eau qui s'y trouve ne tarde pas à prendre part à la décomposition.

La grandeur des électrodes influe au contraire sur la valeur de la limite d'intensité en dessous de laquelle le sel

est seul décomposé, et M. Magnus a trouvé que ces deux quantités sont proportionnelles l'une à l'autre. Une nouvelle difficulté s'est présentée dans les expériences qui ont servi à établir cette relation. On sait que l'hydrogène se dégage plus facilement sur une surface rugueuse que sur une surface polie, en ce sens du moins que sur une plaque rugueuse le dégagement du gaz a lieu en bulles très-petites et peut en conséquence s'apercevoir tout de suite, tandis que sur une plaque polie le gaz se dégage seulement lorsqu'il y en a une quantité suffisante pour former une bulle un peu volumineuse. Or, toutes les fois qu'on décompose une dissolution métallique à l'aide d'un faible courant, le métal se dépose en couche uniforme sur l'électrode négative, de façon que la surface de cette électrode demeure toujours sans inégalités très-sensibles ; au contraire lorsque le courant est intense, le métal s'accumule surtout au voisinage des angles et des arètes de l'électrode négative et y produit des inégalités qui accélèrent le dégagement de l'hydrogène. On évite cet inconvénient d'une manière à peu près complète, en ayant soin que les électrodes aient exactement la largeur du vase qui contient le liquide. Cette précaution a été prise par M. Magnus dans toutes ses expériences. Bien que les nombres obtenus ne vérifient pas avec une exactitude absolue la proportionnalité de la limite en question et de la surface des électrodes, ils s'en rapprochent cependant assez pour qu'on puisse regarder cette proportionnalité comme certaine.

En rapprochant l'une de l'autre ces deux relations, on voit que la décomposition du sel dissous n'est pas accompagnée de la décomposition de l'eau de la dissolution, tant que le rapport de l'intensité du courant à la surface des électrodes ou, en d'autres termes, *la densité du courant*, ne dépasse pas une certaine limite. L'expérience prouve d'ailleurs que cette limite est d'autant moins élevée que la dissolution est moins concentrée.

Ce phénomène se distingue d'une manière remarquable

de tous ceux que produisent les courants, en ce qu'il échappe à la loi de continuité. Jusqu'à une certaine limite le sel dissous est seul décomposé; cette limite dépassée, l'eau est décomposée pareillement, et le rapport des quantités d'eau et de sel décomposées, qui primitivement était égal à zéro, prend tout d'un coup une valeur finie.

M. Magnus se rend compte de cette particularité remarquable par les considérations suivantes :

« Concevons, dit-il, deux plaques métalliques égales A et B, placées parallèlement à quelque distance l'une de l'autre, et dans l'intervalle qui les sépare concevons une série de sphères conductrices et isolées dont le diamètre soit très-petit par rapport aux dimensions des plaques A et B. Supposons ces sphères disposées suivant une ligne droite, joignant deux points homologues des plaques A et B, et faisons arriver sur la plaque A de l'électricité positive, sur la plaque B de l'électricité négative en quantité égale: toutes les sphères se chargeront par influence, de façon que sur l'hémisphère tourné vers B il y ait du fluide positif, et sur l'hémisphère tourné vers A du fluide négatif.

» Lorsque les sphères seront suffisamment électrisées, il se produira une série d'étincelles, tant entre deux sphères consécutives quelconques qu'entre les deux plaques et les deux sphères voisines. On dira alors qu'une certaine quantité d'électricité s'est déchargée à travers le système ou s'est propagée de l'une des plaques vers l'autre. S'il arrive toujours de l'électricité aux plaques A et B, il se produira indéfiniment des décharges, et ces décharges se succéderont d'autant plus rapidement, en d'autres termes, il se propagera, en un temps donné, une quantité d'électricité d'autant plus grande, que les sphères seront plus conductrices. Si l'on peut appeler courant cette succession discontinue de décharges, on voit que l'intensité de ce courant augmentera avec la conductibilité des sphères.

» On peut se représenter la transmission de l'électricité

à travers un électrolyte d'une manière analogue. On peut, en effet, concevoir l'électrolyte comme formé de particules distinctes sur lesquelles les électrodes agissent comme les plaques A et B agissent sur les sphères précédentes. Il faut seulement remarquer que dans un électrolyte, en même temps qu'il y a combinaison de l'électricité positive d'une molécule avec l'électricité négative de la molécule voisine, il y a aussi combinaison de l'élément électropositif d'une molécule avec l'élément électronégatif de l'autre.

» On sait que la charge électrique des diverses sphères dont il vient d'être question n'est pas la même pour toutes les sphères. Mais quelles que soient les différences, la quantité qui passe d'une sphère sur la voisine par l'effet d'une décharge est la même sur toutes.

» Si, au lieu d'une seule série de sphères, on en conçoit deux ou un plus grand nombre, toutes identiques, parallèles et équidistantes, et si on fait abstraction des perturbations qui peuvent résulter de l'influence des sphères d'une série sur les sphères de la série voisine, le passage de l'électricité aura lieu dans chaque série de la même manière, et par conséquent un plan quelconque parallèle aux plaques A et B sera traversé par la même quantité d'électricité en un temps donné, quelle que soit sa position, ainsi que cela a lieu dans un électrolyte.

» Si toutes les séries de sphères ne sont pas de la même substance, s'il en est de plus conductrices que les autres, l'électricité se propagera de préférence par celles-là, et pour une certaine densité de l'électricité sur les plaques A et B, il pourra se faire que la décharge n'ait lieu qu'entre les sphères les plus conductrices. Les autres sphères se chargent par influence, mais ne donnent pas naissance à des étincelles et ne contribuent en rien à la propagation de l'électricité. Si l'on augmente la quantité d'électricité qui, en un temps donné, arrive sur les plaques A et B, les sphères les moins conductrices pourront se charger suffisamment

par influence pour être le siége de décharges et contribuer à la propagation du fluide électrique. D'ailleurs il n'est pas nécessaire que certaines séries soient exclusivement composées de sphères plus conductrices. Si les sphères les plus conductrices sont uniformément mélangées avec les sphères les moins conductrices, c'est toujours principalement par les premières que la décharge aura lieu.

» Les choses se passent d'une manière toute semblable dans un liquide qui contient une ou plusieurs substances en dissolution. La différente conductibilité des sphères correspond à la différente aptitude à la décomposition des substances contenues dans l'électrolyte. S'il n'y a qu'un sel dissous, les particules du sel sont les premières décomposées ; s'il y en a plusieurs, par exemple un sel de cuivre et un sel d'argent, le sel d'argent, plus conducteur ou, ce qui revient au même, plus décomposable, est d'abord seul décomposé. Mais si la quantité d'électricité qui arrive en un temps donné dépasse une certaine limite, les substances les moins conductrices éprouvent à leur tour la décomposition. Cette limite dépend, comme on l'a vu plus haut, de la grandeur des électrodes et des proportions relatives du dissolvant et des corps dissous.

» Si, l'intensité du courant demeurant constante, on change la grandeur des électrodes, il doit passer en un temps donné autant d'électricité par les petites électrodes que par les grandes. Mais le nombre des molécules facilement décomposables, qui sont en contact avec les électrodes, étant d'autant moindre que les électrodes sont plus petites, ces molécules peuvent suffire à la transmission du courant dans le cas des grandes électrodes et n'y plus suffire dans le cas des petites ; les molécules les moins décomposables doivent donc, dans ce dernier cas, être décomposées.

» L'influence de la concentration se comprend de la même manière ; dans une dissolution étendue le nombre

des molécules facilement décomposables étant moindre que dans une dissolution concentrée, ces molécules peuvent ne plus suffire à la transmission d'un courant d'intensité donnée et le dissolvant doit être lui-même décomposé. »

Le reste du Mémoire contient des considérations intéressantes sur la loi des équivalents électrochimiques, qui sont peu susceptibles d'analyse et pour lesquelles nous renvoyons à l'original.

Nous citerons seulement une expérience sur l'électrolyse de l'acide iodique dissous. Ce corps est décomposé par le courant en iode et oxygène, et pour 1 équivalent d'eau décomposée dans un voltamètre il n'y a que $\frac{1}{5}$ d'équivalent d'acide décomposé, de telle façon qu'on recueille au pôle positif 1 équivalent d'oxygène et au pôle négatif $\frac{1}{5}$ d'équivalent d'iode. MM. Daniell, Matteucci, Edmond Becquerel ont observé des faits de ce genre en décomposant par la pile des perchlorures, des sels de peroxyde ou des sels polybasiques. Pour les expliquer, M. Magnus pense qu'on doit distinguer l'équivalent chimique d'une substance de son équivalent électrochimique, et que ces deux quantités ne sont pas toujours égales, mais sont toujours dans un rapport simple l'une avec l'autre.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES SUBSTANCES NEUTRES ORGANIQUES ; ÉTUDE DU CARAMEL ET DES PRODUITS TORRÉFIÉS ;

Par M. A. GÉLIS.

Un grand nombre de substances organiques donnent naissance à des matières colorées brunes, lorsqu'on leur fait subir une torréfaction avancée. Cette action particulière de la chaleur, qui s'exerce tout aussi bien et mieux peut-être sur ces substances lorsqu'elles se trouvent engagées dans un tissu végétal et mélangées à d'autres matières, est la principale cause de la coloration en brun de plusieurs produits employés à divers usages dans l'industrie. Ces produits brûlés, dont la consommation est considérable, n'ont jamais été examinés par les chimistes d'une manière suivie, et, malgré leur importance, on ne possède que fort peu de notions exactes sur la nature, le nombre et la composition des principes qui les colorent.

M. Reichenbach, il est vrai, a indiqué l'existence d'un corps amer qu'il a désigné sous le nom d'*assamare* (de *assare*, griller, rôtir, et de *amarus*, amer) et qui prendrait naissance toutes les fois que les matières organiques sont chauffées jusqu'à ce qu'elles brunissent; mais ce corps, en supposant son existence admise, n'est pas coloré par lui-même, ou du moins sa couleur est très-peu intense et analogue à celle du succin ; il ne saurait, par conséquent, être considéré comme une cause de coloration.

L'assamare, suivant M. Reichenbach, pourrait être préparée avec l'albumine végétale, la gomme, le gluten, le sucre, l'amidon, la gélatine, le sang coagulé, la viande, le pain, etc ; ne suffit-il pas de lire cette longue énumération pour comprendre que l'on a dû confondre sous un nom

unique des composés différents et même des mélanges très-divers.

M. Vœlkel a cherché à jeter quelque jour sur la nature de l'assamare, mais les moyens qu'il a employés étaient peu propres à lui faire atteindre son but; au lieu d'examiner les premiers effets de la torréfaction et de se placer dans des conditions identiques avec celles dans lesquelles M. Reichenbach avait opéré, M. Vœlkel a cherché l'assamare dans les goudrons qui distillent lorsqu'on décompose complétement le sucre par le feu, et il a étudié sous ce nom un produit soluble dans l'éther et qui ne peut être le produit de M. Reichenbach, puisque ce dernier est insoluble dans ce dissolvant.

M. Gerhardt, en s'appuyant sur quelques ressemblances de formule, a supposé que l'assamare de M. Vœlkel était identique avec l'acide apoglucique de M. Mulder; mais c'est là une supposition gratuite, car les deux corps ne se comportent pas non plus de la même manière avec les dissolvants et particulièrement avec l'éther.

On possède en outre quelques indications relatives à l'action que la chaleur exerce sur les sucres; mais cette action, étudiée incidemment, n'a pas été l'objet d'un travail spécial et d'un examen approfondi. Je reviendrai plus loin sur ces recherches.

En somme, les renseignements inexacts et incomplets contenus dans des travaux déjà anciens, les contradictions et les hypothèses ont rendu ce sujet très-obscur; les chimistes ne s'en occupent qu'avec répugnance, parce que l'étude de ces corps bruns, incristallisables et difficiles à obtenir purs et par suite à définir, ne promet aucun résultat attrayant. En commençant ce travail, dans lequel j'ai étudié les produits bruns fournis par les sucres, je ne me suis donc pas dissimulé les difficultés de la tâche que je m'imposais; mais je n'ai pas hésité à l'entreprendre, parce que j'étais convaincu de son utilité.

Cependant, avant d'étudier chacun des corps neutres en particulier, il y avait une question générale que je désirais approfondir; cette question, que je considère comme importante à plusieurs points de vue, peut se formuler ainsi : *Tous les corps neutres organiques, sucres, gommes, fécules, etc., lorsqu'on les chauffe dans les mêmes conditions, donnent-ils des produits identiques?*

Un grand nombre d'observations que j'avais eu l'occasion de faire il y a déjà longtemps, me portaient à résoudre cette question négativement; mais plusieurs chimistes, peu soucieux, il est vrai, de fournir des preuves à l'appui de leur jugement, y répondaient dans le sens opposé. Je devais donc en appeler à l'expérience, je le devais d'autant plus, que M. Peligot, dans ses recherches sur les sucres, après avoir indiqué le produit de la décomposition de ces corps par la chaleur, a cru pouvoir terminer son Mémoire par la phrase suivante : « Il est vraisemblable que la plupart des substances qui, par leur composition, sont analogues au sucre, fourniraient, sous l'influence de la chaleur convenablement appliquée, des produits semblables à ceux dont il vient d'être question. »

Cette hypothèse, un peu hasardée, ne s'appuyait sur aucun fait; j'ai voulu l'examiner avec soin, et les expériences comparatives que j'ai faites m'ont prouvé qu'elle devait être rejetée complétement.

Voici les résultats de ces expériences. Je les donne avec quelques détails, parce qu'ils serviront en quelque sorte de préambule à ce Mémoire et à ceux qui le suivront.

Si on chauffe séparément du ligneux, du sucre et de l'amidon à une température suffisante pour les colorer, sans aller cependant jusqu'à la carbonisation, il est facile de reconnaître que la chaleur agit sur chacun d'eux d'une manière différente. Le ligneux s'altère sans changer de forme et fournit divers composés qui tous sont insolubles dans l'eau; le sucre fond rapidement en donnant des pro-

duits plus fusibles que lui, fortement hygrométriques et d'une coloration très-intense, tirant sur le rouge; l'amidon, au contraire, fond avec difficulté et donne des produits d'un brun sombre, solubles dans l'eau, mais inaltérables à l'air humide: ces dérivés de l'amidon résistent bien mieux que ceux du sucre à l'action décomposante de la chaleur et des différents réactifs, à tel point que les seconds seraient complétement détruits dans les conditions qu'il est nécessaire de réunir pour obtenir les premiers.

Non-seulement la chaleur agit d'une manière différente sur chacune des matières neutres organiques dont la composition peut se représenter par du carbone et de l'eau et donne avec chacune d'elles des produits tout à fait distincts, mais les décompositions que la chaleur détermine se produisent à des températures très-diverses. Les composés que l'on obtient ayant des conditions d'existence qui leur sont propres, suivant la substance qui leur a donné naissance, les uns commencent à se former à la température même où les autres ne peuvent déjà plus exister; le sucre, par exemple, est complétement détruit à 240 degrés, température à laquelle le ligneux commence à peine à se colorer. On peut mettre ce fait en évidence en imitant une expérience de cours qui consiste à fondre une lame d'étain sur une feuille de papier sans la roussir; dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en remplaçant l'étain par du sucre, on peut, non-seulement caraméliser ce sucre, mais encore le charbonner sans que le ligneux soit altéré.

Les produits du ligneux, du sucre et de l'amidon fournissent, lorsqu'on les traite par l'acide azotique, de l'acide oxalique, comme les corps dont ils dérivent; ceux de la lactine et de la gomme produisent, dans les mêmes conditions, de l'acide mucique, comme ces substances elles-mêmes. J'attache une certaine importance à cette dernière expérience, parce qu'elle fait voir que, même après ces dé-

compositions profondes, les produits conservent encore un certain nombre de leurs propriétés fondamentales ou génériques qui permettent de retrouver leur origine.

Je publierai successivement l'étude de l'action de la chaleur sur chacune des principales matières neutres organiques.

PREMIER MÉMOIRE.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES SUCRES.

M. Peligot a publié (1) quelques observations sur la décomposition des sucres par la chaleur. Voici le résumé des faits observés par ce chimiste.

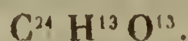
Lorsqu'on chauffe le sucre ordinaire à une température constante de 210 à 220 degrés, il se transforme en une substance unique en perdant une certaine quantité d'eau. Cette substance est connue des chimistes sous les noms de *caramel pur*, d'*acide caramélique* et de *caramel normal*, et M. Peligot lui assigne la composition du sucre anhydre, c'est-à-dire qu'il la représente par la formule



$$C^{12} H^{9} O^{9}.$$

A une température supérieure à 220 degrés, le caramel perdrait une nouvelle quantité d'eau et donnerait naissance à un nouveau produit, insoluble dans les dissolvants ordinaires.

M. Vœlkel, qui a répété et confirmé les expériences de M. Peligot, a donné le nom de *caramélan* à ce nouveau produit, en lui attribuant la formule



$$C^{24} H^{13} O^{13}.$$

D'après l'opinion généralement admise, le caramel du commerce serait un mélange en proportions variables de sucre indécomposé et de caramel pur. On suppose qu'il con-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXVII.

tient en outre une petite quantité de caramélan ou caramel insoluble et quelques centièmes d'un produit accidentel auquel il devrait son odeur et sa saveur.

Une semblable composition n'expliquerait pas suffisamment plusieurs propriétés caractéristiques du caramel du commerce. Le caramel se prépare, comme on le sait, en soumettant à l'action de la chaleur les différentes espèces de sucres, la cassonnade, la mélasse et les jus végétaux sucrés. C'est un produit noir, amer, et quelquefois légèrement sucré, très-déliquescent, alors même qu'il a été préparé avec le sucre pur, possédant aussi la propriété de se ramollir au soleil. Tous les produits indiqués comme entrant dans sa composition manquent de ces deux caractères; il est difficile d'admettre qu'en se réunissant ils puissent devenir hygrométriques. Il y a là une anomalie évidente dont il m'a paru intéressant de rechercher les causes.

Mon premier soin a donc été d'analyser un grand nombre d'échantillons de caramels du commerce, et ces essais préparatoires m'ayant fait craindre qu'il n'existât des différences entre les caramels préparés avec les différents sucres, j'ai cru utile d'étudier séparément les produits préparés avec le sucre ordinaire et ceux que l'on obtient avec le glycose. Je vais rendre compte de mes expériences, en commençant par le sucre ordinaire.

§ I. — *Examen des produits fournis par le caramel de sucre ordinaire.*

Ces produits sont de deux sortes : les uns sont solubles, les autres sont insolubles dans l'eau. Ces derniers sont surtout abondants lorsque le sucre a été fortement chauffé.

M. Peligot ayant dit dans son Mémoire sur les sucres que l'on peut toujours séparer le caramel pur des substances auxquelles il se trouve uni dans le caramel du commerce en traitant le produit brut par l'alcool, parce que le

caramel pur ne se dissout pas dans ce liquide, je me suis basé sur cette affirmation dans le choix de la méthode d'analyse que j'ai suivie. Je prenais un poids déterminé du produit à examiner, et je le traitais à plusieurs reprises par l'alcool à 84 degrés centésimaux (33 degrés Cartier) jusqu'à épuisement, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'alcool ajouté cessât de se colorer; mais quelquefois la totalité de la masse se dissolvait dans l'alcool et toujours la quantité dissoute était très-considérable. Le poids du résidu insoluble dans l'alcool était par conséquent variable, quelquefois nul; il ne dépassait jamais 40 pour 100 dans les produits les mieux préparés. Je fus donc forcé de conclure que dans les caramels ordinaires les produits supposés accidentels sont bien souvent les produits principaux.

La dissolution alcoolique paraît contenir la substance colorée qui caractérise en quelque sorte ces produits commerciaux. Elle est sirupeuse, fortement colorée en brun doré et elle laisse, lorsqu'on l'évapore à une température inférieure à 120 degrés centigrades, un résidu brun déliquescent et amer qui diffère peu du produit qui l'a fourni. Cet extrait, bien débarrassé d'alcool, a été dissous dans l'eau, puis cette dissolution mêlée avec de la levûre de bière a été placée dans les conditions favorables à la fermentation alcoolique; le volume de l'acide carbonique recueilli devait m'indiquer le poids du sucre échappé à l'action de la chaleur et retenu accidentellement dans le produit. Cette manipulation m'a permis de constater que cette quantité de sucre est variable, souvent très-faible et même nulle dans les caramels bien préparés.

Quant au résidu insoluble dans l'alcool, il est d'un brun foncé et ne constitue pas toujours une matière pure; lorsqu'on le traite par l'eau distillée froide, on dissout une nouvelle substance colorée que l'on sépare d'un nouveau résidu plus ou moins abondant, suivant que le caramel a été plus ou moins chauffé.

Ce nouveau résidu a encore une composition complexe. Bien qu'il soit insoluble dans l'eau froide, si on le traite par l'eau bouillante ou par l'alcool à 60 degrés centésimaux (22 degrés Cartier environ) ou encore par de l'eau alcaline, on peut quelquefois le dissoudre presque entièrement: on obtient alors en abondance une matière très-colorante et douée de propriétés singulières.

D'autres fois cependant on n'en obtient que des traces, et le résidu est presque entièrement formé de substances insolubles dans les dissolvants ordinaires. J'expliquerai plus loin les causes de ces différences.

En résumé, on peut conclure de cette analyse préparatoire que le caramel du commerce, dans les conditions actuelles de sa préparation, contient presque toujours deux substances colorantes dont l'une, soluble dans l'alcool, non fermentescible, déliquescente et amère, en constitue souvent la presque totalité. Dans des conditions exceptionnelles, mais qu'il est facile de réaliser, on trouve, en outre, mêlé à ces deux substances, un troisième produit coloré, uni à une quantité variable de sucre plus ou moins charbonné. J'ai trouvé à tous les échantillons examinés une composition analogue; dans leur préparation, la chaleur avait été appliquée à des degrés d'intensité divers et pendant un temps plus ou moins long; les variations dans le mode d'application de cet agent avaient amené des différences dans la nature des produits; mais, dans tous les cas, j'ai pu en retirer les mêmes substances colorées : la quantité de chacune d'elles pouvait varier, mais elle variait avec les conditions de l'opération. Dans un caramel fortement chauffé, on trouve toujours les trois substances dont j'ai parlé plus haut. Ces trois substances que j'ai pu isoler à l'état de pureté et qui me paraissent être les produits constants de l'action de la chaleur sur le sucre cristallisable, se forment successivement, comme je le démontrerai plus loin :

je les nomme :

Caramélane,
Caramélène,
Caraméline.

Ces noms ont l'avantage, d'une part de rappeler le produit d'où elles ont été tirées, et d'autre part les voyelles contenues dans leurs terminaisons indiquent par leur rang l'ordre dans lequel ces matières se sont produites.

Ces trois substances et surtout les deux dernières sont remarquables par une altérabilité assez grande ; aussi ne peut-on employer dans leur préparation que les dissolvants neutres : si on cherchait à les isoler les unes des autres au moyen des agents énergiques, on courrait le risque de les décomposer.

Caramélane.

La caramélane est le premier produit qui prend naissance lorsqu'on soumet le sucre à l'action de la chaleur. La dissolution de caramel dans l'alcool à 84 degrés centésimaux (33 degrés Cartier), dont j'ai parlé plus haut, ne contient que de la caramélane, du sucre indécomposé, et, dans quelques cas, des traces de caramélène.

Lorsqu'on s'est débarrassé du sucre par la fermentation (1), on filtre la liqueur et on la fait évaporer jusqu'à siccité, puis on reprend le résidu par l'alcool qui dissout la caramélane et qui laisse les traces de caramélène que contenait la première dissolution. On évapore de nouveau, et le produit sec est la caramélane pure.

Cette substance, qui se produit également dans des vases ouverts ou dans des vases fermés, entre pour une quantité considérable dans la composition du caramel ordinaire, et j'ai déjà dit qu'elle lui communique presque toutes ses

(1) Il est indispensable de séparer tout de suite l'excès de ferment et de ne point attendre que l'acide acétique ait remplacé l'alcool, car la présence de cet acide rendrait l'extraction de la caramélane presque impossible.

propriétés caractéristiques, particulièrement celles d'attirer l'humidité de l'air et de fondre lorsqu'on l'expose à l'action du soleil ou de la chaleur.

Cette susbstance est brune; solide et cassante à la température ordinaire, elle se ramollit et devient presque liquide vers 100 degrés; elle est inodore; sa saveur est d'une amertume très-prononcée; sa solubilité dans l'eau est très-grande, aussi cette matière est-elle très-déliquescente; sa dissolution est d'un beau jaune doré. L'alcool à 84 degrés centésimaux (33 degrés Cartier) en dissout une quantité notable; elle est peu soluble dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther.

J'ai voulu rechercher si sa déliquescence et son amertume lui appartenaient en propre ou si elle les devait à des corps étrangers; pour cela, je l'ai traitée par l'alcool un grand nombre de fois en employant de petites quantités de dissolvant, suivant la méthode fractionnée de M. Chevreul, et tous les produits successifs m'ont paru identiques.

J'ai fait des observations analogues relativement à la coloration.

Lorsque l'on chauffe la caramélane en maintenant la température à 190 degrés centigrades, au moyen d'un thermomètre servant d'agitateur, elle perd de l'eau et elle donne sucessivement naissance aux divers produits de la décomposition du sucre qui seront décrits plus loin.

La dissolution aqueuse de caramélane n'est point précipitée par les sels métalliques neutres; elle réduit le réactif cupro-potassique et les dissolutions d'or et d'argent.

L'acide azotique convertit la caramélane en acide oxalique.

L'analyse de la caramélane exige quelques précautions; la déliquescence de ce corps, qui est très-grande, rend sa dessiccation très-difficile. Il est aussi nécessaire de le faire bouillir une ou deux fois avec de l'eau avant de le dessécher pour en chasser l'alcool qu'il retient obstinément.

Deux échantillons de caramélane pure desséchée à 120 degrés pesés rapidement et brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné les résultats suivants :

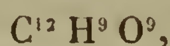
J'ai pris 1 gramme de matière dans les deux expériences.

La première m'a donné 1gr,709 d'acide carbonique, et 0gr,596 d'eau. La seconde 1gr,693 d'acide carbonique et 0gr,58 d'eau.

Ce qui indique en centièmes :

	I.	II.
Carbone.....	46,64	46,17
Hydrogène....	6,62	6,44
Oxygène.....	46,74	47,39
	100,00	100,00

Ces résultats s'accordent avec la formule



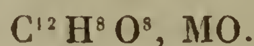
$$C^{12} H^9 O^9,$$

qui exige :

Carbone....	47,06
Hydrogène...	5,88
Oxygène....	47,06
	100,00

Cette formule est exactement celle qui a été attribuée par M. Peligot à son caramel normal ; mais il est évident que la substance que j'ai analysée n'a aucun rapport avec la sienne.

Du reste cette ressemblance de formule n'existe que pour la substance à l'état libre et hydratée. Je suis parvenu à préparer quelques combinaisons de caramélane avec la baryte et l'oxyde de plomb, et l'analyse de ces composés m'a fait voir que la caramélane combinée doit être représentée par la formule



$$C^{12} H^8 O^8, MO.$$

Cette formule diffère par 1 équivalent d'eau de celle du sucre de canne, également combiné. L'équivalent de l'une et de l'autre substance contient 12 équivalents de carbone.

Pour obtenir une combinaison neutre de caramélane avec l'oxyde de plomb, j'ai versé une dissolution alcoolique d'acétate neutre de plomb dans une dissolution également alcoolique de caramélane. Il s'est formé un précipité jaune abondant et la liqueur est restée colorée. Le précipité a été recueilli et lavé avec de l'alcool, il était insoluble dans ce liquide; la coloration des liqueurs était due par conséquent à la dissolution partielle du sel lui-même dans l'acide acétique mis en liberté.

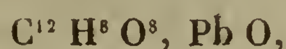
0gr,5 de ce sel, décomposés par la chaleur, puis dissous dans l'acide azotique et calcinés de nouveau, ont donné 0,211 d'oxyde de plomb, représentant 42,20 pour 100.

0gr,6 du même sel, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,178 d'eau et 0,634 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent en centièmes :

Carbone.........	28,81
Hydrogène.......	3,29
Oxygène.........	25,70
Oxyde de plomb...	42,20
	100,00 (1)

La formule



$$C^{12} H^{8} O^{8}, Pb O,$$

à laquelle on est conduit par ces nombres, exigerait :

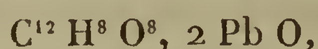
Carbone.........	28,49
Hydrogène.......	3,13
Oxygène.........	23,74
Oxyde de plomb...	43,64
	100,00

Ces résultats ont été confirmés par l'examen de quelques autres sels.

(1) La caramélane employée à la préparation de ce sel contenait probablement des traces de caramélène.

Si l'on verse une dissolution d'acétate de plomb ammoniacal dans une dissolution alcoolique de caramélane jusqu'à ce que la précipitation soit complète, on obtient un sel qui, calciné dans les mêmes conditions que le précédent, m'a donné 61 pour 100 de résidu.

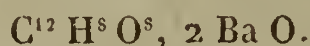
Ce sel est un sel bibasique et a pour formule



$$C^{12} H^8 O^8, 2 Pb O,$$

qui donnerait 60,76 pour 100 d'oxyde de plomb.

La baryte se combine également avec la caramélane. En précipitant une dissolution alcoolique de caramélane par un excès de baryte caustique dissoute dans l'esprit-de-bois, on obtient un sel bibasique,

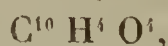


$$C^{12} H^8 O^8, 2 Ba O.$$

Ce sel donnerait par la calcination 51,56 pour 100 de carbonate de baryte ; j'ai obtenu 52,40.

Si la précipitation était incomplète, on obtiendrait, comme avec l'acétate de plomb ammoniacal, des mélanges de sels et un résidu moins pesant.

La combustion par l'oxyde de cuivre de la caramélane à l'état de liberté m'a donné pour l'hydrogène un chiffre plus fort que le chiffre calculé; bien que ce résultat soit conforme à ce qui a été observé dans toutes les analyses et surtout dans celles des corps déliquescents, j'ai cru devoir chercher si, indépendamment de l'eau, il ne se formait pas, dans la décomposition du sucre par la chaleur, quelque produit oxygéné; mais il m'a été impossible de trouver rien de semblable. L'eau qui distille contient une petite quantité d'un principe aromatique, reconnu pour du *furfurol* par M. Voelkel, qui donne au caramel son odeur particulière, rappelant un mélange d'huile d'amandes amères et d'essence de cannelle; mais le furfurol a pour formule



$$C^{10} H^4 O^4,$$

et contient par conséquent, comme le sucre, l'oxygène et

l'hydrogène dans les mêmes rapports que l'eau. Quant à l'acide acétique, qui communique à l'eau qui distille la propriété de rougir le papier bleu de tournesol, sa quantité est insignifiante et peut être négligée.

Malgré ce que j'ai dit en commençant du peu de probabilité de l'existence de l'assamare, comme substance unique, je me suis demandé si le produit de M. Reichenbach ne pourrait pas être considéré comme de la caramélane plus ou moins impure ; il m'a paru difficile de trancher cette question, car, si d'une part l'assamare et la caramélane présentent quelques propriétés semblables, on peut d'autre part indiquer des différences non moins importantes qui tendraient à les faire distinguer. Les deux corps sont amers, très-avides d'eau, solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther, et ces propriétés, attribuées à l'assamare, ne sauraient être appliquées à aucun autre produit de la décomposition du sucre ; mais la caramélane est colorée, tandis que l'assamare ne l'est point par elle-même ; la caramélane donne de l'acide oxalique lorsqu'on la traite par l'acide azotique, tandis que M. Reichenbach dit avoir constaté que son produit ne donne avec ce réactif ni acide oxalique ni acide mucique (1).

Caramélène.

Le caramel ordinaire, épuisé par l'alcool à 84 degrés centésimaux (33 degrés Cartier environ), et entièrement privé de la substance que je viens de décrire, laisse un résidu insoluble dans ce liquide ; ce résidu traité par l'eau distillée froide se dissout en partie : la matière dissoute est de la caramélène presque pure. Elle peut être obtenue soit par l'évaporation de la liqueur jusqu'à siccité, soit au moyen de l'alcool absolu, en la précipitant de sa dissolution concentrée. Dans les deux cas, il est nécessaire de reprendre par l'eau froide la matière obtenue, afin de la séparer d'une

(1) *Dictionnaire de Chimie* de Liébig et Poggendorff, article Assamare.

petite quantité de caraméline (voir plus loin), que la première dissolution a presque toujours entraînée.

La caramélène est une substance solide et cassante; sa cassure est brillante; sa couleur est brune, tirant sur le roux; elle est soluble dans l'eau, sa dissolution est extrêmement colorée en brun rouge; cette couleur est fort belle et beaucoup plus intense que celle de la caramélane.

Désirant comparer la puissance colorante de ces deux produits, j'en ai dissous un poids égal dans 50 centimètres cubes d'eau distillée, puis j'ai étendu la dissolution la plus colorée d'une quantité d'eau suffisante pour ramener les deux liqueurs à la même intensité de coloration, intensité que je déterminais en les plaçant dans deux éprouvettes absolument semblables et soufflées dans le même tube. Il a fallu ajouter 250 centimètres cubes d'eau distillée dans la dissolution de caramélène. En prenant la coloration de la caramélane pour unité, celle de la caramélène doit se représenter, par conséquent, par 6 environ.

La caramélène n'est pas déliquescente comme la caramélane; on peut la conserver en poudre au contact de l'air, pourvu toutefois que cet air ne soit pas saturé d'humidité; dans ce cas, elle se réunit en masses.

La caramélène est soluble dans l'alcool faible, l'alcool fort n'en dissout que des traces, l'éther ne la dissout pas.

L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique étendus d'eau décomposent, lentement à froid et instantanément à chaud, la caramélène et la précipitent de sa dissolution sous la forme de flocons rougeâtres très-peu solubles dans l'eau. Dans les mêmes conditions, elle n'est pas précipitée par une dissolution d'acide tartrique.

Traitée par l'acide azotique, la caramélène m'a donné des cristaux d'acide oxalique.

La dissolution de caramélène réduit le réactif cupro-potassique.

Les combinaisons que la caramélène forme avec les

oxydes métalliques sont moins solubles dans l'eau que les combinaisons correspondantes de la caramélane ; on obtient ces combinaisons en précipitant directement la dissolution suffisamment concentrée de caramélène par les dissolutions métalliques. Toutefois les précipités ne peuvent être lavés sur les filtres avec de l'eau distillée pure ; il faut additionner cette eau d'une petite quantité d'alcool pour que ces lavages soient possibles.

Il m'a été facile de préparer plusieurs combinaisons de plomb et de baryte que j'ai examinées dans le but d'en déduire l'équivalent de la substance.

J'ai obtenu un sel de baryte : 1° en précipitant par l'eau de baryte une dissolution aqueuse de caramélène à laquelle j'avais ajouté environ 15 pour 100 d'alcool. Dans ce cas, je ne versais que la quantité de baryte strictement nécessaire pour obtenir la décoloration des liqueurs ; 2° en employant un grand excès d'eau de baryte ; j'y ajoutais la dissolution de caramélène et je rendais la précipitation complète en additionnant le mélange d'une quantité convenable d'alcool. Dans les deux cas, j'ai obtenu le même sel.

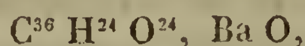
0gr,5 de ce sel, calcinés dans un creuset de platine, m'ont donné un résidu de carbonate de baryte pesant 0,101.

0gr,8 du même sel, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont fourni 0,346 d'eau et 1,168 d'acide carbonique. En augmentant ce chiffre de 0,025, nombre qui représente l'acide carbonique retenu à l'état de carbonate de baryte dans le tube à combustion, on obtient 1,203 pour la totalité de l'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

Carbone	41,01
Hydrogène	4,80
Oxygène	38,51
Baryte	15,68
	100,00

Le rapport entre la baryte et le carbone est par conséquent :: 1 : 36, et les nombres obtenus correspondent assez bien avec la formule



$$C^{36} H^{24} O^{24}, Ba O,$$

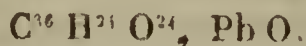
qui exigerait :

Carbone.	42,46
Hydrogène.	4,72
Oxygène.	37,76
Baryte.	15,06
	100,00

L'excès de baryte contenu dans le sel analysé peut expliquer en partie la perte un peu forte de carbone indiquée par mon analyse.

Les conditions dans lesquelles j'avais obtenu ce premier sel étaient de nature à me le faire considérer comme basique. Afin d'éclaircir ce point, j'ai cherché à préparer d'autres combinaisons de caramélène. J'ai d'abord songé au sel d'argent ; mais il m'a fallu y renoncer, car l'azotate d'argent est réduit par la dissolution de caramélène : alors j'ai eu recours à l'acétate de plomb neutre, et j'ai obtenu avec ce sel un composé qui doit être considéré comme étant également neutre.

Ce composé s'obtient de la manière suivante : on verse dans une dissolution aqueuse de caramélène, à laquelle on a ajouté 20 pour 100 d'alcool ordinaire, un excès d'une dissolution alcoolique d'acétate neutre de plomb, préparée avec de l'alcool à 80 degrés centésimaux (30 degrés Cartier) ; on obtient un précipité, et la liqueur reste colorée ; on recueille ce précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau distillée alcoolisée et on le sèche rapidement. Ce sel a une formule tout à fait semblable à celle du sel de baryte dont je me suis occupé d'abord. Elle peut se représenter par



$$C^{36} H^{24} O^{24}, Pb O.$$

Car $0^{gr},5$ de ce sel calcinés, puis traités par l'acide azotique, et calcinés de nouveau, ont donné $0^{gr},104$ d'un résidu d'oxyde de plomb, ce qui conduit à 20,80 pour 100, nombre très-rapproché de 20,51 pour 100 indiqué par la théorie pour un sel qui aurait cette composition (1).

La caramélène paraît pouvoir fournir plusieurs combinaisons basiques avec l'oxyde de plomb.

Lorsqu'on précipite sa dissolution par l'acétate de plomb ammoniacal bien pur, c'est-à-dire par une dissolution de ce sel ne contenant pas d'ammoniaque étrangère à sa composition, on obtient un précipité qui m'a donné 52,6 pour 100 de résidu.

Une dissolution de caramélène précipitée par le même sel, ou par l'acétate de plomb neutre, mais en présence d'un grand excès d'ammoniaque, donne un précipité d'un aspect à peu près semblable, mais qui m'a fourni 61,80 pour 100 de résidu.

Ces deux précipités pourraient être considérés comme des sels basiques dont l'un contiendrait 4 équivalents d'oxyde de plomb et l'autre 6 équivalents :



$$C^{36}H^{24}O^{24}, 4PbO \quad \text{et} \quad C^{36}H^{24}O^{24}, 6PbO,$$

qui donneraient : le premier 50,81 pour 100 de résidu, et le second 60,80, nombres très-rapprochés des résultats obtenus.

Ces sels basiques sont difficiles à recueillir, et il est nécessaire d'opérer la filtration, qui est très-longue, et la dessiccation sous une cloche contenant de la potasse caustique ou de la chaux, afin de les mettre à l'abri de l'action de l'acide carbonique atmosphérique.

---

(1) Les sels neutres formés par la caramélène ne sont pas décomposés par l'acide carbonique. Les acides forts et particulièrement l'acide sulfurique mettent la caramélène en liberté; mais si ces acides sont en excès, cette matière est altérée et transformée en un corps insoluble.

Les formules qui précèdent ont été confirmées par l'analyse de la caramélène à l'état de liberté.

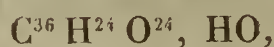
Deux combustions par l'oxyde de cuivre de cette substance desséchée à 110 degrés ont donné les résultats suivants :

	I.	II.
	gr	gr
Poids de la matière....	1,000	1,000
Acide carbonique.....	1,778	1,769
Eau.................	0,544	0,560

En centièmes :

	I.	II.
Carbone.......	48,49	48,24
Hydrogène....	6,04	6,30
Oxygène......	45,47	45,46
	100,00	100,00

La formule



$$C^{36} H^{24} O^{24}, HO,$$

qui suppose dans la caramélène, à l'état de liberté, 1 équivalent d'eau basique, exigerait :

Carbone.......	48,98
Hydrogène.....	5,66
Oxygène......	45,36
	100,00

nombres très-voisins de ceux que j'ai obtenus.

On voit par l'inspection de toutes ces formules que la caramélène a, dans ses combinaisons, exactement la même composition que la caramélane, également combinée ; car $3(C^{12} H^8 O^8) = C^{36} H^{24} O^{24}$. La chaleur a pour effet, en transformant la caramélane en caramélène, d'en chasser 2 équivalents d'eau qui existaient dans la première à l'état d'eau basique, et cette élimination diminue la capacité de saturation du produit et triple son équivalent.

Cette augmentation du poids de l'équivalent, que j'aurai à constater de nouveau pour les corps dont l'étude va suivre,

recevra son explication lorsque j'aurai à m'occuper des phénomènes qui accompagnent la production du caramel.

Caraméline.

Jusqu'à présent je me suis occupé des corps que l'eau froide peut dissoudre dans le caramel ordinaire; il me reste à examiner le résidu sur lequel ce dissolvant est sans action, résidu qui est surtout abondant lorsque le caramel a été fortement chauffé.

Ce résidu est encore un mélange; mais ce mélange n'est pas aussi complexe qu'on pourrait le supposer au premier abord et en ne jugeant que d'après les apparences. Il ne contient qu'un seul corps, la caraméline, mêlée à des quantités variables de sucre plus ou moins charbonné; mais cette caraméline peut y exister à différents états isomériques, et passer de l'un à l'autre état sous les influences les plus faibles; de telle sorte qu'elle se présente avec des propriétés diverses qui peuvent faire croire à la multiplicité des produits.

J'ai pu étudier la caraméline sous trois états différents : 1° à un état A, où elle est soluble dans l'eau; 2° à un état B, où elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans d'autres dissolvants; 3° à un état C, où elle est insoluble dans tous les dissolvants ordinaires.

C'est à l'état B et C qu'elle se présente dans les résidus de caramel épuisés par l'eau froide. La caraméline C ne peut en être extraite, et j'ai dû l'obtenir par d'autres moyens; mais il n'en est pas de même de la modification B. Celle-ci peut en être séparée par l'eau bouillante, par l'alcool à 60 centièmes et par les liqueurs alcalines.

Lorsqu'on traite par l'eau bouillante ces résidus qui contiennent la caraméline et qui sont insolubles dans l'eau froide, on obtient une liqueur colorée; mais dans la formation de cette liqueur deux phénomènes se sont produits : la matière a d'abord été modifiée sous l'influence de l'eau bouillante, et ce n'est que parce que la caraméline B a passé à l'état A qu'il y a eu dissolution.

La dissolution, une fois obtenue, reste colorée en se refroidissant, et n'abandonne que l'excès de la substance modifiée dont elle s'était saturée à chaud. On obtient, par conséquent, une dissolution permanente à froid. Lorsqu'on cherche à concentrer cette liqueur pour en retirer la caraméline A qui la colore, on la voit, à mesure que l'évaporation avance, se recouvrir d'une pellicule noire, qui peut être facilement enlevée au moyen d'un tube, comme on pourrait le faire de la pellicule qui recouvre le lait bouilli. Si on enlève cette pellicule, elle se reforme sans cesse jusqu'à la fin de l'évaporation.

Le corps qui constitue ces pellicules n'est plus au même état que dans la dissolution ; il est redevenu ce qu'il était dans le résidu d'où l'eau bouillante l'avait tiré ; il a repris toutes les propriétés qu'il avait alors, et il a repassé à l'état de caraméline B, insoluble dans l'eau froide, et que l'eau bouillante peut modifier de nouveau.

Ne pouvant obtenir par l'évaporation directe la caraméline A à l'état solide, j'ai cherché à la séparer de sa dissolution aqueuse en ajoutant à cette dissolution de l'alcool absolu. J'ai obtenu un précipité abondant ; la liqueur a été presque entièrement décolorée ; mais le dépôt recueilli constituait encore la caraméline à l'état B, insoluble dans l'eau froide.

La caraméline B, obtenue par l'un ou l'autre de ces moyens, est une belle matière noire à reflets brillants, qui possède les propriétés suivantes. Elle est, comme je l'ai déjà dit, insoluble dans l'eau froide ; elle est également insoluble dans l'alcool à 90 centièmes (36 degrés Cartier), mais elle est très-soluble dans l'alcool à 60 centièmes (22 degrés Cartier environ). Le fait peut être démontré d'une manière très-nette. Si on place quelques centigrammes de caraméline dans un verre à expériences contenant de l'eau distillée, et une quantité semblable dans un autre verre contenant un volume égal d'alcool concentré, les deux verres pourront rester longtemps ainsi

sans que les liquides se colorent ; mais si on réunit le contenu des deux verres, à l'instant la dissolution s'opère et l'on obtient une liqueur fortement colorée. J'insiste sur cette propriété, parce qu'on la rencontre rarement chez d'autres corps. Je ne connais que le coton-poudre qui présente quelque chose d'analogue : insoluble dans l'alcool et l'éther séparés, il se dissout très-bien dans le mélange de ces deux liquides.

La caraméline est également soluble dans les liqueurs alcalines, et je me suis souvent servi d'eau ammoniacale et d'alcool faible pour l'extraire des résidus de caramel, bien que je préfère de beaucoup l'eau bouillante aux deux autres dissolvants.

Les dissolutions de caraméline sont très-colorées. La puissance colorante de ce corps est des plus grandes ; pour la déterminer, j'ai fait des expériences analogues à celles que j'ai indiquées pour la caramélène, et, la caramélane étant prise pour unité, la caraméline donne une intensité de coloration environ dix fois plus grande.

La dissolution de caraméline B dans l'eau ammoniacale ou dans la potasse est d'un brun très-intense, et assez semblable à la dissolution des ulmates alcalins. Les acides en séparent des flocons bruns abondants complétement insolubles dans le liquide où ils se sont formés. Ces flocons possèdent, au moment où ils viennent d'être obtenus, toutes les propriétés de la caraméline B. J'insiste sur les mots : *au moment où ils viennent d'être obtenus,* car au bout de quelque temps la caraméline B peut changer d'état.

Les substances que l'on obtient, soit par la séparation des pellicules (*voir,* plus haut, évaporation de la dissolution de caraméline), soit par la précipitation de la dissolution aqueuse au moyen de l'alcool, soit par la précipitation par les acides de la dissolution alcaline, ont toutes des propriétés identiques au moment où elles viennent d'être mises en

liberté ; mais si on les conserve pendant quelque temps à l'état humide, et qu'on les traite ensuite par l'eau bouillante, on constate qu'une partie de la matière ne s'y redissout plus ; et si elle a été desséchée entièrement à + 110 degrés, elle est devenue complétement insoluble. Le produit qui ne se redissout plus constitue alors la variété C de caraméline.

Cette transformation a lieu non-seulement lorsque la substance est amenée à l'état solide et desséchée à 110 degrés, mais elle se produit aussi, quoique avec plus de lenteur, au milieu des liquides dans lesquels la précipitation a été produite, surtout lorsque ces liquides sont acides.

Les résidus de caramel conservés humides pendant longtemps deviennent insolubles dans l'eau bouillante par suite de cette transformation. C'est aussi à la caraméline et à la modification qu'elle éprouve, qu'il faut attribuer la couche brune transparente, si difficile à enlever, qui se produit dans les vases qui ont contenu pendant quelque temps des dissolutions de caramel.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et tartrique précipitent à froid la caraméline de sa dissolution aqueuse.

Lorsqu'on évapore une dissolution de caraméline, mélangée à beaucoup de caramélène, la séparation des pellicules ne se fait plus avec netteté; la caraméline, au lieu de se réunir à la surface, se dépose au fond de la capsule; il se produit des soubresauts, et l'évaporation devient difficile : toutefois, lorsqu'elle est terminée, le produit évaporé peut être analysé par l'eau froide, qui dissout la caramélène et laisse l'autre matière à l'état de résidu.

Il n'en est pas tout à fait de même d'un mélange de caramélane et de caraméline; ces deux corps semblent contracter une espèce de combinaison éphémère.

Si l'on ajoute de la caramélane à une dissolution filtrée de caraméline A, et qu'on évapore ce mélange, si la caraméline est en excès, on voit d'abord cet excès former des

pellicules faciles à séparer, mais il arrive un moment où ces pellicules cessent de se former, bien qu'il y ait encore une quantité considérable de caraméline dans les liqueurs. A partir de ce moment, le mélange peut être évaporé à siccité sans qu'il se produise de séparation, et, si l'on reprend le résidu par l'eau, il se dissout en entier comme le ferait une matière pure. Je n'oserais point affirmer qu'il y a, dans ces conditions, combinaison entre les deux matières, cependant l'union entre la caramélane et la caraméline est assez intime pour que cette dernière n'ait point éprouvé par l'évaporation la modification qui la rend insoluble, et, d'un autre côté, ce résidu qui contient une forte proportion de caramélane ne m'a point paru avoir une solubilité en rapport avec la nature de ses composants.

La dissolution de ce mélange ou de cette combinaison ressemble, jusqu'à un certain point, à celle de la caramélène, et en a à peu près la coloration. L'analogie est assez grande pour que je me sois demandé un instant si la caramélène n'était pas identique avec cette combinaison, mais mes doutes ont été bien vite dissipés.

Voici deux caractères parfaitement nets, qui pourront toujours servir à les distinguer.

1°. Lorsqu'on traite la caramélène par l'alcool de 30 à 33 degrés, elle n'est point dissoute et n'éprouve aucun changement; la combinaison, au contraire, est détruite, la caramélane se dissout dans l'alcool et la caraméline reste comme résidu à l'état B, c'est-à-dire à l'état insoluble dans l'eau froide, modifiable par l'eau bouillante.

2°. La combinaison est également détruite par l'acide tartrique. Il en résulte que cet acide dissous dans l'eau la précipite à froid de sa dissolution presque instantanément, tandis que la caramélène peut rester mélangée pendant plusieurs jours avec la même dissolution d'acide tartrique, sans éprouver la moindre altération.

Après ces deux caractères, je crois pouvoir passer sous

silence plusieurs autres différences de moins d'importance, qu'il serait trop long d'indiquer ici. Cette propriété que possède la caramélane de dissoudre des quantités notables de caraméline, explique comment certains caramels du commerce, dont il est facile d'extraire par l'alcool une grande quantité de caraméline, se dissolvent quelquefois malgré cela dans l'eau froide sans abandonner la moindre trace de dépôt.

Lorsqu'on traite convenablement la caraméline, quel que soit son état, par l'acide azotique, on obtient de l'acide oxalique ou du moins un acide cristallisé en aiguilles, qui en possède les principales propriétés.

La caraméline réduit le réactif cupro-potassique et les dissolutions d'or et d'argent; elle est précipitée par presque toutes les dissolutions métalliques.

Dans l'impossibilité où je me trouvais d'obtenir les modifications A et B de la caraméline à l'état de siccité, j'ai pris le parti de combiner chacune d'elles avec la baryte, et de les analyser en cet état.

Je vais indiquer les résultats de mes expériences. Dans toutes les analyses de caraméline, afin de diminuer les pertes de carbone, j'ajoutais à la matière quatre fois son poids de chlorate de potasse avant de la mêler à l'oxyde de cuivre.

La caraméline n'est point fusible comme les autres produits du caramel, et elle m'a paru plus difficile encore à brûler complétement.

I.—*Analyses de deux produits résultant de la précipitation par le chlorure de baryum de dissolutions obtenues en modifiant, au moyen de l'eau bouillante, des pellicules de caraméline* B. (Caraméline A.)

PREMIER PRODUIT.

Un gramme de ce produit a fourni, par la calcination,

0^{gr},094 de carbonate de baryte, contenant 0^{gr},02096 d'acide carbonique.

La combustion de 0^{gr},8 de la même substance m'a donné directement

	gr
Eau	0,378
Acide carbonique	1,489

En ajoutant à l'acide carbonique obtenu directement le poids de celui qui est resté combiné à la baryte dans le tube à combustion, on a, pour 1 gramme de matière, 1^{gr},882 d'acide carbonique.

DEUXIÈME PRODUIT.

Un gramme a donné, par la calcination, 0^{gr},096 de carbonate de baryte, contenant 0^{gr},0214 d'acide carbonique.

0^{gr},8 ont fourni, par la combustion,

	gr
Eau	0,363
Acide carbonique	1,481

En faisant pour l'acide carbonique la même opération que ci-dessus, on a, pour 1 gramme de matière, 1^{gr},875 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent en centièmes :

	I.	II.
Carbone	51,33	51,06
Hydrogène	5,24	5,04
Oxygène	36,13	36,45
Baryte	7,30	7,45
	100,00	100,00

II. — *Analyse d'un sel de baryte obtenu en précipitant par le chlorure de baryum une dissolution de caraméline* B *dans l'alcool à 22 degrés.*

Un gramme de ce produit a fourni, par la calcination, $0^{gr},93$ de carbonate de baryte, contenant $0^{gr},02074$ d'acide carbonique.

La combustion de $0^{gr},8$ a donné

	gr
Acide carbonique.....	1,479
Eau..................	0,390

La totalité de l'acide carbonique pour 1 gramme de matière doit, par conséquent, être représentée par $1^{gr},868$

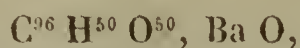
Ce qui donne en centièmes :

Carbone.......	51,02
Hydrogène.....	5,43
Oxygène.......	36,33
Baryte........	7,22
	100,00

Ces résultats sont identiques avec ceux qui ont été fournis par les deux expériences de la section précédente.

Le rapport du carbone à la base dans ces trois composés est :: 96 : 1.

Ces nombres conduisent à attribuer à ce sel de baryte la formule



$$C^{96} H^{50} O^{50}, Ba O,$$

qui exigerait :

Carbone.......	52,23
Hydrogène.....	4,53
Oxygène.......	36,29
Baryte........	6,95
	100,00

III. — *Analyse d'un sel de baryte obtenu en précipitant par le chlorure de baryum une dissolution de caraméline B dans l'eau ammoniacale.* (Même échantillon que dans l'analyse n° II.)

Matière employée : 1 gramme.

On a obtenu :

		gr	
Résidu de carbonate de baryte		0,170	
Eau		0,411	
Acide carbon.	Dans les tubes à potasse	1,732	= 1gr,769
	Combiné à la baryte	0,037	

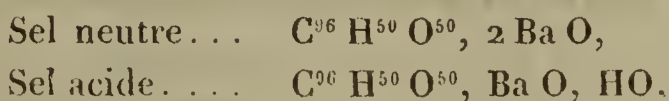
Ces résultats donnent en centièmes :

Carbone	48,35
Hydrogène	4,57
Oxygène	33,88
Baryte	13,20
	100,00

Le rapport entre le carbone et la base est :: 1 : 48, c'est-à-dire moitié moindre que dans les analyses I et II.

J'ai opéré sur la même substance que dans l'expérience II ; la différence ne tient pas, par conséquent, à la nature du produit.

Si l'on réfléchit que, dans les deux premiers cas, j'ai agi sur la caraméline simplement dissoute, et que dans celui-ci j'ai opéré sur une liqueur alcaline, on pourra admettre deux hypothèses : ou qu'il s'agit ici d'un sel avec excès de base, ou que la caraméline se comporte comme un acide bibasique ; on aurait alors un sel neutre et un sel acide, et leurs compositions pourraient se représenter par les formules :



Sel neutre... $C^{96} H^{50} O^{50}$, 2 Ba O,

Sel acide.... $C^{96} H^{50} O^{50}$, Ba O, HO.

Ces formules concordent mieux que les premières avec les

résultats obtenus, dans lesquels le carbone est faible et l'hydrogène trop fort.

J'ai voulu vérifier cette hypothèse. Ne pouvant préparer le composé d'argent, puisque la caraméline réduit les sels de cette base, je l'ai combinée avec l'oxyde de plomb; on sait que cet oxyde déplace ordinairement la totalité de l'eau dans les acides polybasiques.

La caraméline est complétement précipitée par l'acétate neutre de plomb, et la combinaison s'obtient avec la plus grande facilité par le simple mélange des deux dissolutions aqueuses. Cette combinaison n'est pas décomposée par l'acide carbonique de l'air, et peut, par conséquent, être desséchée sans difficulté.

$0^{gr},5$ de ce sel, desséchés à 110 degrés et calcinés de la manière indiquée plus haut pour les précipités plombiques, ont perdu $0^{gr},45$. Le résidu devient, par conséquent, $0^{gr},049$, ou, pour 100, 9,8 d'oxyde de plomb.

Ce résultat est contraire à l'hypothèse qui tendrait à faire de la caraméline un composé agissant comme un acide bibasique, car il correspond avec un sel de la formule



$$C^{96} H^{50} O^{50}, \text{Pb O},$$

qui donnerait 9,8 de résidu.

Le sel de baryte obtenu avec le chlorure de baryum dans une dissolution ammoniacale devient alors



$$C^{96} H^{50} O^{50}, 2 \text{Ba O},$$

L'équivalent de la caraméline est tellement élevé, que la différence résultant de 1 équivalent d'eau en plus ou en moins est très-difficile à apprécier avec certitude.

L'analyse de la caraméline à l'état de liberté m'a donné les résultats suivants, qui s'accordent avec les précédents.

IV. — *Analyse d'une substance obtenue en précipitant par l'alcool absolu une dissolution dans l'eau bouillante des pellicules de caraméline. Le produit avait été desséché à 120 degrés, et était complétement insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante.* (Caraméline C.)

Matière employée, 1 gramme; cendres 2,5 pour 100 $= 0^{gr},975$.

J'ai obtenu :

	gr
Eau................	0,440
Acide carbonique.....	1,969

Ce qui donne en centièmes :

Carbone.......	55,06
Hydrogène.....	5,01
Oxygène.......	39,93
	100,00

V. — *Analyse des pellicules séparées pendant l'évaporation d'une dissolution de caraméline dans l'eau bouillante. Ces pellicules avaient été lavées à l'eau froide, puis desséchées à 120 degrés; elles étaient insolubles dans l'eau froide et dans l'eau bouillante.* (Var. C.)

Matière employée, $0^{gr},8$; cendres 0,5 pour 100 $= 0^{gr},796$.

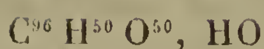
J'ai obtenu :

	gr
Eau..............	0,365
Acide carbonique.....	1,609

Ce qui donne en centièmes :

Carbone.......	55,11
Hydrogène.....	5,10
Oxygène.......	39,79
	100,00

La formule



$$C^{96} H^{50} O^{50}, HO$$

s'accorde bien avec ces nombres, puisqu'elle exigerait :

Carbone.......	55,65
Hydrogène....	4,92
Oxygène.......	39,43
	100,00

Tous ces produits fournissent, par conséquent, des résultats identiques, et la caraméline a toujours la même composition, quel que soit l'état sous lequel elle se présente.

On voit par tout ce qui précède que l'analyse du caramel ordinaire est loin de donner des résultats comparables à ceux qui ont été publiés à la suite de recherches de laboratoire. Fallait-il admettre que le sucre se décompose de deux manières différentes, suivant les quantités employées ? J'étais peu disposé à le supposer. Toutefois, remarquant que dans l'opération industrielle la chaleur est appliquée d'une façon en quelque sorte brutale, j'ai cru devoir vérifier si les différences que je rencontrais ne tenaient pas uniquement à cette cause, et, dans ce but, j'ai fait les expériences suivantes :

J'ai préparé des quantités assez fortes de caramel en me rapprochant le plus possible des conditions de l'expérience de laboratoire. J'avais fait disposer une bassine en tôle de 100 litres environ sur un bain de métal, dont je réglais la température au moyen d'un thermomètre renfermé dans un tube de laiton et plongeant dans le bain. J'opérais sur 40 kilogrammes de sucre ordinaire et je mettais toute mon attention à ne pas dépasser la température de 210 degrés centigrades. Dans ces conditions, le sucre se ramollit et fond ; cette fusion se produit vers 160 ou 165 degrés centigrades ; puis il prend une teinte ambrée dont l'intensité

augmente de plus en plus. La réaction devient alors tumultueuse, bien que la température reste constante ; la matière se boursoufle comme lorsqu'on opère à feu nu, et ce n'est que par une agitation continuelle que l'on parvient à l'empêcher de déborder.

La masse éprouve une véritable réaction spontanée, et cette réaction ne s'arrête pas toujours, alors même que l'on abaisse la température du bain en y ajoutant du métal ou en supprimant le feu. Des produits odorants se dégagent, et, si la réaction est laissée à elle-même, il peut arriver que la totalité du sucre se transforme en un produit brûlé, brun et insoluble dans l'eau.

Le bain métallique et le thermomètre deviennent donc parfaitement inutiles, puisqu'à cette température, c'est-à-dire à 210 degrés, l'expérience rentre dans les conditions ordinaires de la fabrication industrielle.

Parallèlement à ces premières observations, j'ai fait plusieurs expériences dans lesquelles je me plaçais exactement dans les conditions de celles qui ont été publiées. J'employais du sucre candi, que je chauffais dans une cornue de verre placée sur un bain d'huile ; je maintenais la température extérieure à 210 degrés, avec le plus grand soin, tant que le dégagement de vapeurs continuait, et, dans ces conditions comme dans les précédentes, j'ai toujours trouvé dans le produit plusieurs substances différentes et une certaine quantité de matière insoluble, surtout dans les parties les plus rapprochées des parois de la cornue. Cette quantité était d'autant plus grande, que l'expérience avait duré plus longtemps. En chauffant à 210 degrés pendant cinquante heures 10 grammes de sucre, je les ai même convertis presque complétement en produit insoluble.

On voit par conséquent que l'expérience, telle qu'elle est rapportée dans les Traités, n'indique pas les résultats d'une manière exacte. En suivant avec attention la marche des phénomènes, je n'ai pas tardé à comprendre que la cha-

leur fait éprouver au sucre, non-seulement un changement chimique, qui se traduit par une perte d'eau, mais aussi une modification physique. Tous les produits qui prennent naissance n'ont pas la même chaleur spécifique que le sucre qui les a fournis, et une source de chaleur due à la matière elle-même intervient dans la réaction. Ce changement dans la capacité calorifique des produits est rendu évident par l'augmentation considérable du poids de leurs équivalents, augmentation sur laquelle j'ai appelé l'attention en étudiant la caramélène et la caraméline et par le mouvement tumultueux qui se continue dans la masse en opération après que la chaleur extérieure ne provoque plus la décomposition.

Cette production spontanée de chaleur dans le sucre que l'on caramélise montre que, dans ces expériences, c'est surtout la température intérieure qu'il est important de diriger; celle du bain d'huile ne peut donner que de fausses indications, car elle est souvent très-différente de celle de la masse fondue.

D'un autre côté, la température de 210 degrés paraît être un peu trop forte; à cette température on obtient toujours beaucoup de produit insoluble.

Désirant préciser le degré le plus convenable, j'ai opéré successivement à 200, à 190, et même à 180 degrés centigrades, et la température de 190 degrés, maintenue à l'intérieur, m'a paru devoir être adoptée.

A cette température, on est maître de l'opération, et les décompositions marchent d'une manière régulière. On obtient toujours des mélanges des diverses substances colorées que j'ai décrites précédemment, car toutes ces substances se produisent à des degrés de chaleur très-rapprochés, ce qui fait que l'on ne peut pas les obtenir absolument pures à l'aide de la chaleur seule; mais leurs quantités relatives varient en raison de la durée de l'expérience, et si le produit est destiné à des usages industriels, il est possible d'at-

teindre à une pureté suffisante. Si l'on ne dépasse pas 190 degrés centigrades, et si l'on a soin de surveiller les métamorphoses en se rendant compte par la pesée de la perte d'eau que le sucre a éprouvée, on peut obtenir dans les décompositions des points d'arrêt assez précis. On voit les produits changer peu à peu de nature, la caramélane prend d'abord naissance, la caramélène et la caraméline viennent ensuite.

Une perte d'eau de 10 pour 100 donne la caramélane presque pure.

Une perte d'eau de 14 à 15 pour 100 donne le produit qui contient le plus de caramélène.

Une perte de 25 pour 100 donne un résidu presque entièrement formé de caraméline.

Comme on pouvait le supposer, il est beaucoup plus facile d'obtenir les produits extrêmes que le produit intermédiaire.

On pourra faire l'application de ce qui précède à la préparation du caramel du commerce ; on pourra même, en s'aidant du thermomètre et au moyen de certains caractères pratiques faciles à observer, éviter l'emploi de la balance. Seulement il faudra veiller avec soin à ce que la masse ne dépasse pas la température de 190 degrés centigrades, car l'échauffement spontané de la matière en opération se produira d'autant plus facilement, que la quantité de sucre employé sera plus grande.

Ces caractères pratiques consistent dans l'observation attentive des différents aspects que prend le caramel aux différentes phases de l'opération, et dans la manière dont se comporte une goutte du produit lorsqu'on la répand sur une surface métallique.

J'insiste sur ces détails, malgré ce qu'ils ont de technique, parce que les substances qui entrent dans la composition du caramel ont des propriétés très-distinctes, et l'on comprendra facilement qu'elles puissent être employées

à des usages divers ; dès lors il peut devenir intéressant de connaître les moyens d'augmenter, dans le caramel, l'un ou l'autre de ses composants.

En résumé, on voit que tous ces corps se forment successivement par un phénomène analogue : l'élimination des éléments de l'eau. Il ne se dégage aucun gaz permanent, comme l'avait déjà constaté M. Peligot. Ce chimiste avait bien compris le sens de la réaction, en la comparant à ce que l'on observe dans la distillation ménagée des acides de l'opium et de la noix de galle ; mais satisfait, en établissant cette analogie, d'être entré dans la voie qui avait été ouverte, peu de temps auparavant, par les belles expériences de M. Pelouze sur les curieux phénomènes de la distillation *blanche*, il n'a étudié la réaction que dans ses points les plus saillants : ce qui lui a fait représenter comme simples des faits que mes expériences m'ont porté à considérer comme complexes. A la vérité, les produits formés ne se séparent pas les uns des autres d'une manière nette et tranchée, comme dans les cas que je viens de citer plus haut, mais cela tient à ce qu'étant fixes, ils ne peuvent échapper, en se volatilisant, à l'action décomposante sous l'influence de laquelle ils ont pris naissance.

§ II. — *Examen des produits fournis par le glycose.*

Le glycose obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'amidon donne, lorsqu'on le décompose par la chaleur, des produits très-analogues aux dérivés du sucre cristallisable. Il n'y a pas identité, mais l'analogie est très-grande et peut-être n'aurais-je pas aperçu les différences qui les distinguent si l'étude des produits de l'amidon et de la gomme ne m'avait pas averti de me mettre en garde contre les ressemblances apparentes.

Lorsqu'on chauffe le glycose, il se dégage une quantité d'eau plus considérable que lorsqu'on opère sur le sucre de

canne, ce qui rend l'opération plus difficile à conduire, mais tout se passe à peu près de la même manière, seulement les produits sont beaucoup plus fusibles.

On obtient encore trois produits. Leurs couleurs, quoiqu'un peu plus sombres, sont à peu près semblables à celles des dérivés du sucre cristallisable. Tout d'abord ils pourraient être confondus avec eux, ce n'est qu'en cherchant à les isoler les uns des autres que l'on aperçoit les différences. Ces différences sont peu tranchées et tiennent principalement aux solubilités, qui, dans les produits du glycose, se confondent en quelque sorte en rendant leur séparation très-difficile. D'une manière générale, on peut dire que la solubilité dans l'eau est plus grande et que la solubilité dans l'alcool est diminuée. Ainsi l'alcool fort n'enlève presque rien au caramel de glycose brut et précipite de sa dissolution aqueuse la presque totalité des principes colorés, et lorsque l'on cherche à séparer la caramélane et la caraméline de glycose, on n'obtient que des mélanges variables.

La dissolution aqueuse de caramel de glycose, traitée par l'alcool absolu, donne un précipité qui ne se sépare pas aussi facilement que celui que le caramel de sucre donnerait dans les mêmes conditions, il tombe le plus souvent au fond du vase sous la forme d'un sirop épais et noir, et lorsqu'il a été recueilli, il ne peut être conservé en poudre parce qu'il se ramollit facilement à l'air. Ce précipité est un mélange et donne avec les acétates de plomb et la baryte des précipités de compositions variables.

Quant à la caraméline de glycose, à en juger par la manière dont se comportent les produits dont la cuite a été très-avancée, elle paraît exister à différents états comparables aux états A, B, C que j'ai distingués dans l'étude de la caraméline du sucre; seulement ici l'état C est remarquable en ce qu'il n'est pas nécessaire pour le modifier de l'action de l'eau bouillante : il suffit, en effet, de le laisser pendant quelque

temps sous l'action de l'eau froide pour qu'il s'y dissolve en passant probablement à la modification A. Il résulte de cette propriété que l'eau ne peut plus être employée, comme dans le cas du sucre, pour séparer un mélange de caramélène et de caraméline de glycose, ce qui apporte un obstacle de plus à l'étude de ces produits.

Du reste, je me suis peu appesanti jusqu'à présent sur cette partie de mes recherches, parce qu'il me semblait que je manquais de point d'appui ; elle aurait exigé des travaux de vérification sur le glycose, provenant de diverses sources, qui m'auraient trop éloigné du sujet principal de ce travail. Je crois cependant pouvoir dire, d'après les expériences déjà faites, que les différences qui distinguent le caramel de glycose du caramel de sucre, bien qu'elles puissent paraître peu importantes au premier abord, sont du même ordre que celles qui distinguent entre elles les différentes espèces de sucre.

SECOND MÉMOIRE.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'AMIDON.

L'action de la chaleur sur l'amidon et les fécules amylacées a été à peine étudiée et l'on n'en connaît encore que les premiers effets.

On doit à Vauquelin à peu près tout ce que l'on sait aujourd'hui sur cette matière, car je trouve les phrases suivantes dans un Mémoire de ce chimiste qui a pour titre : *Expériences comparatives sur le sucre, la gomme et le sucre de lait* (1).

« L'amidon et la farine amenés par une chaleur douce jusqu'à la couleur jaune-paille se dissolvent promptement et abondamment dans l'eau froide.

» La dissolution de l'amidon faite ainsi dans l'eau froide,

(1) *Bulletin de Pharmacie*, tome III, page 54.

présentant à peu près les mêmes qualités physiques que la dissolution de gomme, elle pourra peut-être, étant substituée à cette dernière, fort chère aujourd'hui, devenir très-utile dans quelques manufactures. »

La même année, Bouillon-Lagrange publia deux Notes sur le même sujet (1) et donna de nombreux détails sur les propriétés et la préparation de ce succédané de la gomme, et il ajouta en terminant :

« Il serait difficile, d'après les expériences auxquelles j'ai soumis cette matière, de ne pas reconnaître toutes les propriétés qui appartiennent au muqueux ; aussi est-il bien démontré pour moi que, dans bien des cas, elle peut être substituée à la gomme : s'il existe une différence, elle n'est que dans la couleur ; mais si on considère que l'usage pour lequel on destine cette substance n'exige pas une blancheur éclatante, on trouvera très-inutile de chercher à séparer un peu d'oxyde de carbone (2) qui seul donne de la couleur à cette gomme factice. »

Huit ans après, M. Lassaigne (3) publia dans le *Journal de Pharmacie* une Note qui n'est que la reproduction exacte des faits publiés par Vauquelin et Bouillon-Lagrange, faits que ce chimiste ignorait probablement, et je me croirais dispensé d'en parler si je n'y trouvais, comme indication nouvelle, la propriété que possède cette matière gommeuse d'être colorée en rouge purpurin par la dissolution aqueuse d'iode.

Cette gomme factice, dont l'odeur rappelait celle du pain brûlé et dont la dissolution était légèrement jaunâtre, reçut le nom de *glaïocome*. Puis on perfectionna les procédés de préparation ; on parvint à l'obtenir parfaitement incolore, et lorsqu'on eut reconnu son identité avec l'une des modi-

(1) *Bulletin de Pharmacie*, tome III, pages 216 et 395.

(2) On appelait alors *oxydes de carbone* et *oxydes de carbone oxygénés* toute substance noire non étudiée qui n'était pas du charbon.

(3) *Journal de Pharmacie*, tome V, page 302 ; 1819.

fications de la fécule par les acides et son pouvoir rotatoire, on l'appela *dextrine.*

La dextrine, d'après les analyses de M. Payen (1), a la même composition que la fécule, son équivalent est le même; elle se forme donc par une simple désagrégation ou par un simple changement moléculaire.

Bien que les chimistes se soient souvent occupés de cette substance incolore, on ne possède cependant aucune indication précise sur la nature des corps qu'elle pourrait fournir par l'action d'une chaleur plus forte ou plus longtemps continuée que celle qui lui a donné naissance. On sait que l'amidon et les substances qui en contiennent, que le pain, que les pâtisseries peuvent prendre, lorsqu'on les chauffe fortement, une teinte plus ou moins foncée; mais on n'a jamais recherché la cause de cette coloration. On pense généralement qu'elle est due à des matières étrangères, le plus souvent à la caramélisation de quelques traces de sucre accidentel. Bouillon-Lagrange désigne ces matières sous la dénomination vague d'*oxydes de carbone.* Le prince de Salm-Horstmar dit (2) avoir trouvé dans l'orge grillée de l'acide crénique, et M. Weppen, comme M. Reichenbach, attribue, en partie du moins, à l'assamare la saveur et la couleur noire que possède quelquefois la croûte du pain.

Je me suis déjà expliqué relativement à l'assamare, je n'ai plus à y revenir.

D'après l'examen des caractères physiques de la croûte de pain brûlée et de diverses céréales torréfiées, il m'a paru plus vrai de supposer que la coloration de ces substances était due à des principes inconnus.

Désirant étudier surtout les produits ou le produit coloré que la fécule amylacée peut fournir sous l'influence de la chaleur, j'ai placé cette substance dans les conditions les

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* tome LXV.

(2) *Annuaire de Berzelius,* traduction française, 1842, page 289.

plus convenables pour obtenir une torréfaction avancée et la plus grande coloration possible.

C'est la fécule de pomme de terre du commerce que j'ai employée dans mes expériences.

Pour torréfier cette fécule, je me suis servi d'un grand bassin à fond plat que je chauffais à l'une de ses extrémités seulement, j'entretenais un feu assez vif; je plaçais la fécule dans la partie chauffée du bassin et je l'agitais sans cesse avec une large spatule de fer. La fécule se dessèche d'abord en se colorant en jaune chamois; puis, lorsqu'elle a perdu toute son eau hygrométrique, la chaleur continuant à agir, elle éprouve comme une fusion ignée, elle se boursoufle et il devient alors facile de séparer de la surface métallique, au moyen de la spatule, cette matière à moitié fondue sous forme de lanières qui se brisent en se réfroidissant. On pousse ces lanières vers la partie froide du bassin et on ramène de la fécule moins grillée vers les parties chaudes, afin de l'amener au même point de torréfaction. En continuant la même manœuvre pendant un temps suffisant, on finit par transformer toute la fécule en matière fondue. Cette matière est très-fortement colorée et ne fournit plus d'empois. Il est nécessaire de chauffer la fécule assez pour qu'elle se détache facilement du fond du bassin, mais point assez cependant pour qu'il se produise des vapeurs piquantes; si ces vapeurs, qui agissent vivement sur les muqueuses et fatiguent les ouvriers, apparaissent, il faut diminuer le feu, car elles indiquent que l'on est arrivé à la limite extrême. C'est là le seul caractère pratique que j'aie pu trouver pour régulariser l'opération et la maintenir à la température convenable.

Lorsque cette première torréfaction est terminée, on verse de l'eau sur le produit grillé et on le fait dissoudre à chaud. Cette opération a pour but de séparer ce qui est soluble des parties qui ont été charbonnées et qui par suite sont devenues insolubles; elle permet aussi d'atteindre les portions de dextrine et de fécule qui, emprisonnées dans la

masse fondue, ont pu échapper à l'action du feu. On verse la dissolution dans un vase allongé, on abandonne au repos, et, le lendemain, on décante le liquide clair et fortement coloré qui surnage le dépôt. Puis le liquide est évaporé en consistance d'extrait.

On divise cet extrait par petites masses de la grosseur d'un œuf à peu près, on place ces petites masses dans les tiroirs de tôle d'un four aérotherme assez semblable à ceux qui sont employés dans les fabriques de dextrine et on achève dans ce four d'abord la dessiccation, puis ensuite la torréfaction. Il est nécessaire de ne chauffer que faiblement en commençant et tant que l'eau n'est pas entièrement chassée. Les petites masses se gonflent à la manière des beignets soufflés, toute l'humidité disparaît, et on obtient des sphères creuses que l'on brise et dont on termine la torréfaction en les maintenant à la température de 220 à 230 degrés.

Dans toutes ces opérations, il est nécessaire d'opérer sans tâtonnements et autant que possible aux températures limites; une chaleur trop faible, en laissant languir l'opération, donnerait des résultats moins complets et même une quantité plus considérable de produits insolubles. Cette observation s'applique également aux expériences qu'on fait en petit dans des marmites ou des ballons.

Le produit définitif se présente sous l'aspect de masses spongieuses et légères comme le tannin, inaltérables à l'air, faciles à réduire en poudre par la simple pression de la main, entièrement solubles dans l'eau, sans être pour cela déliquescentes et fournissant une dissolution brun foncé. Ces masses, lorsque l'opération a été bien conduite, sont presque entièrement formées d'une substance colorée nouvelle, que j'appellerai *pyrodextrine* (1); elles contiennent même souvent assez peu de dextrine inaltérée pour que l'on

(1) J'avais d'abord appelé ce produit *acide pyroglucique*, mais j'ai dû abandonner ce nom qui rappelait moins exactement son origine.

puisse en séparer la pyrodextrine par la simple précipitation de la dissolution aqueuse du produit brut au moyen de l'alcool concentré. La substance colorée se précipite la première; on cesse d'ajouter de l'alcool aussitôt que l'on voit apparaître des flocons incolores. En répétant l'opération, c'est-à-dire en redissolvant le précipité obtenu dans l'eau distillée et en le précipitant une seconde fois par l'alcool, on obtient la pyrodextrine parfaitement pure.

Du reste, il est facile de séparer la pyrodextrine des substances étrangères avec lesquelles elle peut se trouver mêlée. Cette substance est très-stable, et lorsqu'on veut la purifier, il n'est point nécessaire d'éviter l'emploi des agents énergiques qui détruisent si facilement les différents dérivés du sucre obtenus dans des conditions analogues.

Deux cas peuvent se présenter : ou la pyrodextrine domine dans la matière à traiter et n'est mêlée qu'à beaucoup de dextrine, en quantité insuffisante cependant pour donner aux dissolutions une viscosité qui ne permettrait pas d'y recueillir un précipité ; ou la matière à traiter est très-impure et contient des produits qui ne peuvent être dissous directement.

Dans le premier cas, il suffira de la dissoudre et de verser dans la dissolution un excès d'eau de baryte. La dextrine n'est point précipitée par ce réactif; la pyrodextrine, au contraire, forme avec cet oxyde une combinaison basique insoluble, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau faiblement alcoolisée.

La précipitation est complète si l'on a ajouté aux liqueurs 10 pour 100 d'alcool ordinaire.

Si la pyrodextrine n'entre que pour une faible quantité dans la substance dont on veut la retirer, dans la croûte du pain brûlé par exemple, il est nécessaire de se débarrasser d'abord de l'amidon inaltéré qui pourrait s'y rencontrer, de l'amidon soluble qui serait précipité par la baryte et de la grande quantité de dextrine qui pourrait communiquer

aux dissolutions assez de viscosité pour empêcher de recueillir facilement le précipité barytique. On fera une première séparation en traitant la matière par l'eau froide; puis on se débarrassera de toutes ces substances en les transformant en sucre.

Pour opérer cette saccharification, je me suis conformé aux indications fournies par les Traités de Chimie relativement à la préparation du glycose par la diastase et l'acide sulfurique. La diastase est sans action sur la pyrodextrine, et l'acide sulfurique, bien qu'il agisse sur elle lorsqu'il n'est pas mêlé à une quantité d'eau très-considérable, et la transforme en un produit insoluble, ne la décompose pas dans les conditions où il peut transformer en sucre tous les autres produits de l'amidon. Je réglais approximativement les doses d'acide sulfurique et d'orge germée d'après la richesse que l'aspect et la coloration me faisaient supposer à la matière qu'il s'agissait de traiter.

Lorsque la saccharification est terminée, on détruit le sucre par la fermentation, en ajoutant de la levûre lavée aux dissolutions filtrées et convenablement étendues. Puis, lorsque l'acide carbonique cesse de se dégager, on filtre de nouveau, on concentre les liqueurs à moitié pour en chasser l'alcool et on les traite par l'eau de baryte en excès. On obtient par ce dernier traitement le sel de baryte basique, dont j'ai déjà parlé plus haut. Il ne s'agit plus que de retirer la pyrodextrine de ce précipité barytique; mais avant je crois utile de dire un dernier mot sur la liqueur dont on a séparé ce précipité coloré.

Cette liqueur ne contient plus que des produits incolores. La baryte, que l'on y a ajoutée en excès, est en partie combinée avec un produit gommeux qui ne colore point en pourpre la dissolution aqueuse d'iode. Cette combinaison barytique, incolore et soluble dans l'eau, est abondamment précipitée lorsqu'on ajoute à la liqueur un grande quantité d'alcool absolu. J'en ai séparé la matière gommeuse au moyen

de l'acide sulfurique étendu, et elle m'a paru posséder toutes les propriétés de l'amyline de M. Béchamp. Elle est très-altérable par la chaleur, et je ne pense pas qu'elle ait pris naissance par une modification de la dextrine sous l'influence de cet agent; il est beaucoup plus naturel d'admettre qu'elle a été le résultat, comme dans les expériences de M. Béchamp, d'une saccharification incomplète par l'acide sulfurique ou par la diastase.

Je reviens au précipité coloré barytique qui contient la pyrodextrine. Pour l'en extraire, il faut le traiter par un léger excès d'acide sulfurique étendu d'eau; on sépare le sulfate de baryte au moyen d'un filtre et l'on obtient une liqueur fortement colorée en brun, transparente et acide. On enlève l'excès d'acide par le carbonate de baryte, ou bien on précipite directement la liqueur par l'alcool; dans ce dernier cas l'acide reste dans la dissolution, et les traces qui ont accompagné le précipité peuvent être enlevées par de nouvelles précipitations. Deux précipitations suffisent ordinairement.

Le produit précipité se dépose au fond des vases sous forme d'un liquide sirupeux; on le recueille en le dissolvant dans un peu d'eau, filtrant et évaporant la dissolution d'abord au bain-marie, puis à la température de 140 degrés.

Dans toutes les manipulations que je viens d'indiquer, on voit successivement la matière colorée en contact avec des acides et des bases énergiques qui fonctionnent à côté d'elle sans l'altérer en aucune façon; ce fait la distingue déjà d'une manière importante des matières que j'ai étudiées dans la première division de ce travail. L'exposé des propriétés de la pyrodextrine, dont je vais m'occuper maintenant, établira ces différences plus nettement encore, et je pense qu'il ne sera plus permis, après ce qu'il me reste à dire, de confondre les produits colorés de la fécule brûlée avec les différents caramels.

Pyrodextrine.

La pyrodextrine obtenue par le procédé que je viens de décrire se présente sous l'aspect d'une matière solide, brune, cassante, brillante et élastique comme la gomme lorsqu'elle n'a pas été entièrement desséchée. Elle est insipide et inodore, inaltérable à l'air. L'alcool à 22 degrés n'en dissout que des traces; elle est insoluble dans l'alcool concentré et dans l'éther.

L'eau, au contraire, la dissout avec facilité, bien qu'elle ne soit pas déliquescente; la dissolution est visqueuse et collante comme la dissolution de gomme; elle a une belle couleur brun *sépia*. Cette couleur est très-distincte de celle des différents dérivés du sucre; elle est plus noire et se rapproche de celle de l'infusion de café, qui, à la vérité, doit sa coloration à une quantité notable de cette substance. Son pouvoir colorant est à peu près trois fois plus grand que celui de la caramélane; il est par conséquent inférieur à celui de la caramélène, et, à plus forte raison, à celui de la caraméline. Cependant il est bon de dire que ces comparaisons ne sont qu'approximatives; elles sont même très-difficiles à faire avec exactitude, à cause des différences de teinte des divers produits.

La pyrodextrine résiste beaucoup mieux à l'action de la chaleur que les dérivés du sucre. Lorsqu'on chauffe à 200 ou 210 degrés un mélange de ces divers produits, la pyrodextrine résiste, tandis que ceux du sucre se transforment en une masse charbonneuse.

A une température plus élevée, elle se décompose à son tour.

Traitée par l'acide azotique, la pyrodextrine se transforme en acide oxalique. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique n'agissent que lentement sur elle, même à chaud, lorsqu'ils sont mêlés de beaucoup d'eau; mais lorsqu'ils sont concentrés ou peu étendus, ils la transforment en une

poudre brune très-peu soluble qui se précipite, et la liqueur rest écolorée.

La pyrodextrine réduit le réactif cupro-potassique, l'azotate d'argent et le chlorure d'or.

Sa dissolution est décolorée par l'hydrate d'alumine; elle ne se colore pas en rouge purpurin par la dissolution aqueuse d'iode, comme se colore la dextrine.

L'eau de baryte et l'acétate de plomb ammoniacal la précipitent, surtout en présence d'un petite quantité d'alcool; elle n'est point précipitée par le sulfate de cuivre et l'azotate mercureux.

L'analyse par l'oxyde de cuivre de la pyrodextrine m'a présenté quelques difficultés. Il est d'abord très-difficile de dessécher cette substance; sa consistance gommeuse fait qu'elle retient l'eau obstinément, et ce n'est qu'en la pulvérisant à diverses reprises et en la maintenant pendant longtemps dans une étuve de Gay-Lussac chauffée à 160 degrés que l'on peut arriver à sa dessiccation complète. Heureusement que le peu d'altérabilité de cette substance permet de la maintenir sans inconvénient à cette température élevée. D'un autre côté, il est nécessaire de faire les pesées avec rapidité, car, lorsqu'elle est desséchée autant que possible, elle tend à reprendre à l'air une certaine quantité d'eau, et son poids peut augmenter de plusieurs milligrammes sur le plateau de la balance.

La pyrodextrine est, en outre, très-difficile à brûler; elle donne, lorsqu'on la décompose par la chaleur, un charbon dur et compact qui résiste aux agents oxydants les plus énergiques, et bien que dans toutes mes analyses j'aie eu soin de la mêler avec deux ou quatre fois son poids de chlorate de potasse, et malgré le courant d'oxygène dans lequel je terminais la combustion, j'ai constaté dans plusieurs analyses des pertes considérables de carbone.

Pour obtenir des résultats satisfaisants, il faut que l'oxyde

soit récent, que le mélange soit bien intime et que l'opération soit conduite avec lenteur.

Je choisis parmi mes nombreuses analyses les trois qui m'ont donné les nombres les plus forts pour le carbone :

	I.	II.	III.
	gr	gr	gr
Poids de la matière. . .	1,000	1,000	1,000
Eau.	0,541	0,555	0,538
Acide carbonique.	1,632	1,614	1,656
Cendres.	0,030	0,025	0,020

Ces nombres donnent, pour la composition en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone.	45,87	45,19	46,06
Hydrogène.	6,19	6,32	6,08
Oxygène.	47,94	48,49	47,86
	100,00	100,00	100,00

La formule qui correspond le mieux avec ces nombres se représenterait par



$$C^{48} H^{37} O^{37},$$

qui exigerait :

Carbone.	46,37
Hydrogène. . .	5,95
Oxygène.	47,68
	100,00

Les matières analysées reprenaient en peu de temps, lorsqu'elles restaient exposées à l'air, environ 3 équivalents d'eau, de sorte qu'après cette hydratation elles fournissaient à l'analyse les mêmes nombres que la dextrine et l'amidon.

La détermination de l'équivalent et l'examen de quelques-unes des combinaisons de la pyrodextrine pouvaient seuls indiquer jusqu'à quel point cette formule devait être admise.

J'ai déjà dit que la pyrodextrine peut se combiner avec la baryte, et je me suis même servi de cette base pour la séparer des différentes matières avec lesquelles elle peut se trouver mêlée ; j'ai, tout d'abord, pensé à examiner cette combinaison.

Lorsqu'on verse de l'eau de baryte dans une dissolution aqueuse de pyrodextrine pure, il se forme un précipité brun abondant, adhérent au verre, et la liqueur est entièrement décolorée. Ce précipité n'est cependant pas complétement insoluble dans l'eau pure : si par exemple on cherchait à le laver sur un filtre avec de l'eau distillée, cette eau passerait toujours colorée; aussi est-il nécessaire pour opérer ce lavage avec facilité d'ajouter à cette eau 5 ou 6 pour 100 d'alcool. Lorsque le lavage est terminé, on presse le précipité entre des feuilles doubles de papier joseph, puis on le place dans le vide ou sous une cloche, pure d'acide carbonique. Dès que la matière est assez sèche pour qu'il soit possible de la pulvériser facilement, on achève la dessiccation dans l'étuve de Gay-Lussac, chauffée à 130 degrés environ.

Le composé ainsi obtenu est entièrement soluble dans l'acide acétique; son analyse m'a donné les résultats suivants :

0gr,5 de ce sel, calcinés dans un creuset de platine, ont perdu 0,37; le résidu de carbonate de baryte pesait par conséquent 0,13, ce qui représente, 26 de carbonate de baryte et 20,20 de baryte caustique pour 100.

1 gramme du même produit, brûlé par l'oxyde de cuivre, a fourni 1,296 d'acide carbonique; en ajoutant à cette quantité 0,057 restés dans le tube combinés à la baryte, on a pour la totalité de l'acide carbonique 1,353.

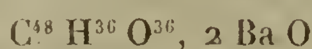
J'ai, dans la même expérience, obtenu 0gr,445 d'eau.

Ces nombres indiquent pour la composition en cen-

tièmes :

Carbone.	36,92
Hydrogène. . .	4,90
Oxygène.	37,98
Baryte.	20,20
	100,00

Pour chaque équivalent de baryte, le sel analysé contient donc 24 équivalents de carbone. Tout portant à le considérer comme un sel basique, il faut doubler ces rapports, on arrive alors à la formule



$$C^{48} H^{36} O^{36}, 2 BaO$$

qui exigerait :

Carbone.	37,63
Hydrogène. . .	4,70
Oxygène. . . .	37,65
Baryte.	20,02
	100,00

L'oxyde de plomb forme avec la pyrodextrine plusieurs composés, je me suis surtout occupé de la préparation du sel neutre. L'acétate de plomb neutre dissous dans l'eau ne précipite pas la dissolution également aqueuse de pyrodextrine; il n'en est pas de même si l'on ajoute au mélange des deux dissolutions une certaine quantité d'alcool absolu, ou mieux si on verse, dans une dissolution aqueuse concentrée de pyrodextrine, un excès d'acétate de plomb neutre dissous dans l'alcool. Il se forme alors un précipité noir, liquide, visqueux, qui s'attache aux parois du vase ou qui se réunit au fond. Ce précipité est une combinaison de pyrodextrine et d'oxyde de plomb; cette combinaison est très-soluble dans l'eau et facile à précipiter de sa dissolution par l'alcool. On la débarrasse des impuretés qu'elle peut contenir par plusieurs dissolutions et précipitations successives. Lorsqu'elle est suffisamment lavée, on la dissout une dernière fois dans l'eau et on évapore la dissolution d'abord au bain-marie,

puis à l'étuve ; on n'a rien à craindre de l'acide carbonique, qui ne l'altère pas.

J'ai analysé deux échantillons de cette combinaison qui ont donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},5$ calcinés, traités par l'acide azotique et calcinés de nouveau, ont perdu 0,424 ; le résidu d'oxyde de plomb pesait par conséquent 0,076. Ce qui représente 15,20 pour 100.

1 gramme du même sel brûlé dans le tube à combustion a donné 0,467 d'eau et 1,437 d'acide carbonique.

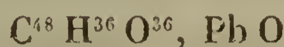
II. 0,5 ont fourni par la calcination un résidu semblable.

$0^{gr},8$ ont fourni par la combustion 0,377 d'eau et 1,147 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	I.	II.
Carbone	39,18	39,00
Hydrogène	5,18	5,23
Oxygène	40,44	40,57
Oxyde de plomb	15,20	15,20
	100,00	100,00

La formule

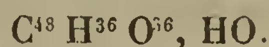


$$C^{48}\,H^{36}\,O^{36},\ Pb\,O$$

exigerait :

Carbone	39,80
Hydrogène	4,97
Oxygène	39,82
Oxyde de plomb	15,41
	100,00

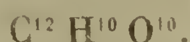
Les résultats analytiques qui précèdent suffisent pour faire ressortir la probabilité de la formule de la pyrodextrine que nous avions supposée en commençant : cette substance devra donc être représentée par



$$C^{48}\,H^{36}\,O^{36},\ HO.$$

Dès lors elle dériverait de la dextrine par une réaction

très-simple et tout à fait comparable à celle que j'ai indiquée, lorsque je me suis occupé de la transformation de la caramélane en caramélène. 4 équivalents de dextrine se sont groupés et une certaine quantité d'eau a été éliminée, mais cette élimination a porté uniquement sur une partie de l'eau basique, tandis que la matière elle-même a été en quelque sorte respectée, et la diminution de la capacité de saturation du produit a été proportionnelle à la perte d'eau que la dextrine a éprouvée. En effet, la dextrine a pour formule



$$C^{12} H^{10} O^{10}.$$

Cette quantité de dextrine sature un équivalent de base; si on réunit 4 de ces quantités en leur enlevant 3 équivalents d'eau, on a



$$4(C^{12} H^{10} O^{10}) - 3\ (HO) = C^{48} H^{37} O^{37},$$

c'est-à-dire 1 équivalent de pyrodextrine qui ne sature plus que 1 équivalent de base.

Il est cependant nécessaire de donner ici quelques explications relativement à l'équivalent de la dextrine comparé à celui de la pyrodextrine. Le premier a été déterminé par M. Payen (1). Il a été fixé d'après la composition des combinaisons de la dextrine avec la baryte et l'oxyde de plomb. Les formules de ces combinaisons sont les suivantes :



$$C^{12} H^{10} O^{10},\ PbO,$$



$$C^{12} H^{10} O^{10},\ 2\,PbO,$$



$$C^{12} H^{10} O^{10},\ BaO.$$

La dextrine combinée offrait un cas d'isomérie avec le sucre de canne, d'après la composition que l'on admettait alors pour ses combinaisons avec les bases; toutefois, comme ce dernier contient à l'état libre 1 équivalent d'eau qu'on peut lui enlever en le combinant, M. Payen

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXV, page 225.

supposa qu'il devait en être de même pour la dextrine, et cette considération l'engagea à soumettre à une dessiccation plus énergique les combinaisons dont je viens d'indiquer les formules et qui avaient été desséchées à 100 degrés seulement. Il opéra cette nouvelle dessiccation entre 175 et 180 degrés, dans le vide sec. Les composés perdirent chacun 1 équivalent d'eau, et de $C^{12}H^{10}O^{10}, MO$ qu'elles étaient, les formules devinrent $C^{12}H^{9}O^{9}, MO$. J'insiste sur ces faits parce que la pyrodextrine à l'état de combinaison possède une formule multiple de $C^{12}H^{9}O^{9}$, et qu'elle présente par conséquent un cas d'isomérie pour les deux corps à l'état anhydre, bien que la capacité de saturation ait été changée par la chaleur et que le corps à l'état de liberté possède une composition différente.

J'aurais été porté à croire que sous l'influence de cette chaleur de 180 degrés dans le vide, les composés de M. Payen auraient été transformés en pyrodextrine, ce qui expliquerait tout naturellement le résultat; ce chimiste dit en effet que de blanc qu'ils étaient ils prirent une teinte jaune-fauve prononcée, mais il ajoute qu'ils étaient restés solubles dans l'acide acétique faible, sans résidu, sans dégagement de gaz et *sans coloration ;* si ce n'est pas une faute d'impression, ce dernier mot indiquerait que les produits n'avaient subi aucune altération de la nature de celle que je supposais.

Bien que la pyrodextrine soit très-rapprochée de la dextrine par sa composition, elle paraît être cependant le seul produit coloré soluble que cette dernière puisse fournir par l'action d'une chaleur ménagée; il m'a été impossible de saisir aucun corps intermédiaire susceptible d'être étudié entre elle et les produits insolubles et charbonneux.

Toutes les fécules peuvent être employées à la préparation de la pyrodextrine.

La pyrodextrine existe dans un grand nombre de produits. Toutes les matières riches en fécule qu'on soumet à

la torréfaction en contiennent des quantités considérables, et l'on peut l'extraire à l'état de pureté de ces substances par les procédés que j'ai indiqués en commençant. J'en ai retiré des quantités considérables d'une orge grillée employée par les brasseurs et du café torréfié. Il est plus avantageux et presque aussi facile de préparer la pyrodextrine avec le maïs, les grains et les pommes de terre qu'avec les fécules elles-mêmes. La torréfaction de ces substances présente moins de difficultés et se produit de la manière la plus complète au moyen du brûloir ordinaire, employé pour la torréfaction du café. La cellulose qui accompagne la fécule amylacée dans les produits végétaux ne nuit point à l'extraction de la pyrodextrine pure, car elle fournit des produits insolubles par la torréfaction, que l'eau sépare facilement.



MÉMOIRE SUR LA FERMENTATION APPELÉE LACTIQUE ;

PAR M. L. PASTEUR (1).

Lu à l'Académie des Sciences dans sa séance du 30 novembre 1857.

---

§ I. — *Avant-propos*.

Je crois devoir indiquer en quelques mots comment j'ai été conduit à m'occuper de recherches sur les fermentations. Ayant appliqué jusqu'à présent tous mes efforts à essayer de découvrir les liens qui existent entre les propriétés chimiques, optiques et cristallographiques de certains corps dans le but d'éclairer leur constitution moléculaire, on s'étonnera peut-être de me voir aborder un sujet de chimie physiologique bien éloigné en apparence de mes premiers travaux. Il s'y rattache néanmoins très-directement.

Dans l'une de mes dernières communications à l'Académie, j'ai établi que l'alcool amylique, contrairement à

---

(1) Ce Mémoire a été communiqué en août 1857 à la Société des Sciences de Lille.

ce que l'on avait cru jusqu'alors, était une matière complexe formée de deux alcools distincts, isomères, l'un déviant à gauche le plan de polarisation de la lumière, l'autre dépourvu de toute action. La similitude des propriétés de ces alcools est extrême. Mais ce qui leur donne une valeur particulière dans la direction d'études que j'ai adoptée, c'est qu'ils ont offert la première exception connue à la loi de corrélation de l'hémiédrie et du phénomène rotatoire moléculaire. Je résolus dès lors de faire une étude approfondie des deux alcools amyliques, de déterminer, s'il était possible, les causes de leur production simultanée et leur véritable origine, sur laquelle certaines idées préconçues me portaient à ne point partager l'opinion commune. La constitution moléculaire des sucres me paraît très-différente de celle de l'alcool amylique. Si cet alcool, lorsqu'il est actif, avait le sucre pour origine, comme tous les chimistes l'admettent, son action optique serait empruntée à celle du sucre. C'est ce que je répugne à croire dans l'état actuel de nos connaissances, parce que toutes les fois que l'on essaye de suivre la propriété rotatoire d'un corps dans ses dérivés, on la voit disparaître promptement. Il faut que le groupe moléculaire primitif se conserve en quelque sorte intact dans le dérivé pour que ce dernier continue d'être actif, résultat que mes recherches permettent de prévoir, puisque la propriété optique est tout entière dans une disposition dissymétrique des atomes élémentaires. Or je trouve que le groupe moléculaire de l'alcool amylique est trop distant de celui du sucre pour que, s'il en dérive, il en retienne une dissymétrie d'arrangement de ses atomes. Je le répète, ce sont là des idées préconçues. Elles suffisaient cependant pour me déterminer à étudier quelle pouvait être l'influence du ferment dans la production des deux alcools amyliques. Car on voit toujours ces alcools prendre naissance dans l'opération de la fermentation, et c'était là encore une invitation de plus à persévérer dans la solution

de ces questions. Je dois avouer en effet que mes recherches sont dominées depuis longtemps par cette pensée que la constitution des corps, en tant qu'on l'envisage au point de vue de sa dissymétrie ou de sa non-dissymétrie moléculaire, toutes choses égales d'ailleurs, joue un rôle considérable dans les lois les plus intimes de l'organisation des êtres vivants et intervient dans leurs propriétés physiologiques les plus cachées.

Tels ont été pour moi l'occasion et le motif d'expériences nouvelles sur les fermentations. Mais, comme il arrive souvent en pareille circonstance, mon travail s'est agrandi peu à peu et a dévié de sa première direction; de telle sorte que les résultats que je publie aujourd'hui paraissent étrangers à mes études antérieures. La liaison se montrera plus évidente dans ceux qui suivront. J'espère pouvoir ultérieurement mettre en rapport les phénomènes de la fermentation et le caractère de dissymétrie moléculaire propre aux substances organiques.

§ II. — *Historique.*

L'acide lactique a été découvert par Scheele en 1780 dans le petit-lait aigri. Son procédé pour le retirer de cette matière serait encore aujourd'hui le meilleur que l'on puisse suivre (1). Bouillon-Lagrange et plusieurs autres, par des recherches inexactes, obscurcirent l'étude de ses propriétés, ce qui fut cause que Braconnot décrivit en 1813 comme nouveau, et sous le nom bizarre d'acide de Nancy ou acide nancéique, un produit qui n'était autre que l'acide lactique

---

(1) Il fit réduire d'abord le petit-lait au huitième par l'évaporation. Il le filtra, le satura par la chaux pour précipiter le phosphate de chaux. La liqueur fut filtrée et délayée dans trois fois son poids d'eau ; il y versa goutte à goutte de l'acide oxalique pour précipiter toute la chaux. Il évapora la liqueur en consistance de miel. L'acide épaissi fut redissous dans l'alcool rectifié, ce qui élimina le sucre de lait et beaucoup d'autres matières étrangères. La distillation chassa l'alcool. (SCHEELE, *Opuscules*. — BOUILLON-LAGRANGE, *Annales de Chimie et de Physique*, tome L, page 288; an XII).

de Scheele. Quoi qu'il en soit, le travail de Braconnot est l'un des mieux faits parmi les nombreux Mémoires auxquels cet acide a donné lieu. Il le rencontra dans le riz abandonné sous l'eau en fermentation; dans le jus de betterave qui, après avoir éprouvé la fermentation visqueuse et un mouvement de fermentation alcoolique, s'aigrit et donne de l'acide lactique et de la mannite; dans des haricots et des pois bouillis à l'eau fermentée; dans une eau sûre faite avec du levain de boulanger; enfin dans le lait aigri et dans l'acide lactique de Scheele (1).

La composition de l'acide lactique fut établie par MM. Pelouze et J. Gay-Lussac en 1833 (2). Plus tard, en 1841, MM. Fremy et Boutron publièrent un travail qui mérite une mention spéciale dans l'histoire de ce corps, parce qu'ils y font connaître le moyen de prolonger l'action des matières organiques azotées sur les sucres, de façon à transformer plus complétement ces derniers en acide lactique. Ils ont remarqué que l'action du caséum était arrêtée par l'acide lactique lui-même, et en saturant le liquide de temps à autre par le bicarbonate de soude, ils ont pu transformer tout le sucre du lait. MM. Pelouze et Gélis ont fait mieux : ils ont ajouté de la craie à l'eau sucrée et au ferment. La craie maintient constamment la neutralité, sans que l'opérateur ait à exercer aucune surveillance. Alors on a pu, en reprenant les expériences de Braconnot et imitant celles de M. Colin sur la fermentation alcoolique, faire fermenter *lactiquement* le sucre à l'aide de toutes les matières plastiques azotées. Aussi les conditions matérielles de la pré-

---

(1) BRACONNOT, *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXXXVI, 1813; — VOGEL, *Journal de Pharmacie*, tome III, 1817); — BERZELIUS, *Journal de Pharmacie* et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLVI, page 420; 1831, ont reconnu que l'acide lactique était un acide particulier.

(2) PELOUZE et J. GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LII, page 410. — FREMY et BOUTRON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome II, page 271.

paration et de la production de l'acide lactique sont bien connues des chimistes. Tout le monde sait aujourd'hui qu'en ajoutant à de l'eau sucrée de la craie, plus une matière azotée telle que le caséum, le gluten, les membranes animales, la fibrine, l'albumine, etc., le sucre se transforme en acide lactique. Mais l'explication des phénomènes est très-obscure. On ignore tout à fait le mode d'action de la matière plastique azotée. Son poids ne change pas d'une manière sensible. Elle ne devient pas putride. Elle se modifie cependant et elle est continuellement dans un état d'altération évidente, bien qu'il soit difficile de dire en quoi il consiste. Des recherches minutieuses n'ont pu jusqu'à présent faire découvrir le développement d'êtres organisés. Les observateurs qui en ont reconnu ont établi, en même temps, qu'ils étaient accidentels et nuisaient au phénomène

Les faits paraissent donc très-favorables aux idées de M. Liebig ou à celles de Berzelius. Aux yeux du premier, le ferment est une substance excessivement altérable qui se décompose et qui excite la fermentation par suite de l'altération qu'elle éprouve elle-même en ébranlant par communication et désassemblant le groupe moléculaire de la matière fermentescible. Là, selon M. Liebig, est la cause première de toutes les fermentations et l'origine de la plupart des maladies contagieuses. Pour Berzelius, l'acte chimique de la fermentation rentre dans les actions de contact. Ces opinions obtiennent chaque jour un nouveau crédit. On peut, à cet égard, consulter le Mémoire de MM. Fremy et Boutron sur la fermentation lactique, les pages qui traitent de la fermentation et des ferments dans le bel ouvrage que M. Gerhardt a laissé en mourant, enfin le Mémoire tout récent de M. Berthelot sur la fermentation alcoolique. Ces travaux s'accordent à rejeter l'idée d'une influence quelconque de l'organisation et de la vie dans la cause des phénomènes qui nous occupent.

je suis conduit à une manière de voir entièrement différente.

Je me propose d'établir dans la première partie de ce travail que, de même qu'il existe un ferment alcoolique, la levûre de bière, que l'on trouve partout où il y a du sucre qui se dédouble en alcool et en acide carbonique, de même il y a un ferment particulier, une levûre lactique, toujours présente quand du sucre devient acide lactique, et que, si toute matière plastique azotée peut transformer le sucre en cet acide, c'est qu'elle est pour le développement de ce ferment un aliment convenable.

§ III. — *Nouvelle levûre. — Sa préparation. — Ses propriétés. — Ses analogies et ses différences avec la levûre de bière.*

Si l'on examine avec attention une fermentation lactique ordinaire, il y a des cas où l'on peut reconnaître au-dessus du dépôt de la craie et de la matière azotée des taches d'une substance grise formant quelquefois zone à la surface du dépôt. Cette matière se trouve d'autres fois collée aux parois supérieures du vase, où elle a été emportée par le mouvement gazeux. Son examen au microscope ne permet guère, lorsqu'on n'est pas prévenu, de la distinguer du caséum, du gluten désagrégés, etc...; de telle sorte que rien n'indique que ce soit une matière spéciale, ni qu'elle ait pris naissance pendant la fermentation. Son poids apparent est toujours très-faible, comparé à celui de la matière azotée primitivement nécessaire à l'accomplissement du phénomène. Enfin très-souvent elle est tellement mélangée à la masse de caséum et de craie, qu'il n'y aurait pas lieu de croire à son existence. C'est elle néanmoins qui joue le principal rôle. Je vais tout d'abord indiquer le moyen de l'isoler, de la préparer à l'état de pureté.

J'extrais de la levûre de bière sa partie soluble, en la

maintenant quelque temps à la température de l'eau bouillante avec quinze à vingt fois son poids d'eau. La liqueur, solution complexe de matière albuminoïde et minérale, est filtrée avec soin (1). On y fait dissoudre environ 50 à 100 grammes de sucre par litre, on ajoute de la craie et l'on sème une trace de cette matière grise dont j'ai parlé tout à l'heure, extraite d'une bonne fermentation lactique ordinaire; puis on porte à l'étuve à 30 ou 35 degrés. Il est bon également de faire passer un courant d'acide carbonique pour chasser l'air du flacon, auquel on adapte un tube courbé plongeant dans l'eau. Dès le lendemain une fermentation vive et régulière se manifeste. Le liquide, très-limpide à l'origine, se trouble; la craie disparaît peu à peu, en même temps qu'un dépôt s'effectue et augmente continûment et progressivement au fur et à mesure de la dissolution de la craie. Le gaz qui se dégage est de l'acide carbonique pur ou un mélange en proportions variables d'acide carbonique et d'hydrogène. Lorsque la craie a disparu, si l'on évapore le liquide, du jour au lendemain il fournit une cristallisation abondante de lactate de chaux, et l'eau mère contient des quantités variables de butyrate de cette base. Si les proportions de craie et de sucre sont convenables, le lactate cristallise en masse volumineuse au sein même du liquide pendant le cours de l'opération. Quelquefois la liqueur prend une viscosité très-grande. En un mot, on a sous les yeux une fermentation lactique des mieux caractérisées, avec tous les accidents et toute la complication habituelle de ce phénomène, bien connu des chimistes dans ses manifestations extérieures.

---

(1) Si elle ne passait pas claire, on pourrait facilement la rendre limpide en la faisant bouillir avec un peu de craie ou en lui ajoutant une très-petite quantité d'eau de chaux ou de sucrate de chaux qui la précipitent abondamment. Cette précaution est presque toujours nécessaire quand l'eau de levûre a été préparée avec de la levûre qui est en lavage depuis quelques jours. La levûre fraîche, ou qui n'a subi qu'un ou deux lavages par décantation à froid, donne une eau de levûre qui passe très-limpide au filtre.

On peut remplacer, dans cette expérience, la décoction de levûre par celle de toute matière plastique azotée, fraîche ou altérée, selon les cas. Ce liquide limpide, tenant en dissolution une matière azotée, n'est qu'un aliment, et à ce titre son origine importe peu, pourvu que sa nature se prête au développement du corps organisé qui se produit et se dépose successivement.

Voyons maintenant quels sont les caractères de cette substance, dont la production est corrélative des phénomènes compris sous la dénomination de fermentation lactique. Prise en masse, elle ressemble tout à fait à de la levûre ordinaire égouttée ou pressée. Elle est un peu visqueuse, de couleur grise. Au microscope, elle est formée de petits globules ou d'articles très-courts, isolés ou en amas, constituant des flocons irréguliers ressemblant à ceux de certains précipités amorphes. Les globules, beaucoup plus petits que ceux de la levûre de bière, sont agités vivement, lorsqu'ils sont isolés, du mouvement brownien, c'est-à-dire du mouvement qu'affecte toujours la matière solide en suspension dans un liquide lorsqu'elle est amenée à un état suffisant de division (1). Lavée à grande eau par décantation, puis délayée dans de l'eau sucrée pure, elle l'acidifie immédiatement, progressivement, mais avec une grande lenteur, parce que l'acidité gêne beaucoup son action sur le sucre. Si l'on fait intervenir la craie, qui maintient la neutralité du milieu, la transformation du sucre est sensiblement accélérée, et en moins d'une heure le dégagement du gaz est manifeste et la liqueur se charge de lactate et de butyrate de chaux en quantités variables. Lorsque, d'autre

(1) Je n'assigne pas la grosseur des petits globules. Je crois qu'à cet état de ténuité de la matière, l'illusion produite par le jeu de la lumière sur les bords des globules entraîne à des erreurs de l'ordre de grandeur des mesures elles-mêmes. C'est cependant un point que des personnes plus versées que moi dans les recherches microscopiques pourront résoudre avec plus de certitude.

part, il y a une matière albuminoïde présente propre à la nourriture de la substance, elle se développe et l'on en recueille des quantités qui n'ont de limites que dans le poids de sucre employé et le poids de matière albuminoïde. Elle peut être recueillie et transportée au loin sans perdre son énergie. Son activité n'est qu'affaiblie quand on la dessèche ou qu'on la fait bouillir avec de l'eau. Enfin il faut très-peu de cette levûre pour transformer un poids considérable de sucre. Ces fermentations doivent s'effectuer de préférence à l'abri de l'air, afin qu'elles ne soient pas gênées par des végétations ou des infusoires étrangers.

Nous retrouvons là tous les caractères généraux de la levûre de bière, et ces substances ont probablement des organisations qui, dans une classification naturelle, doivent occuper deux genres voisins ou deux familles rapprochées.

Pour ce qui est de la rapidité et de la régularité de la fermentation lactique dans les conditions que j'ai assignées, *lorsque le ferment lactique se développe seul*, tous les chimistes en seront surpris : elle est souvent plus rapide, à quantité de matière égale, que la fermentation alcoolique. La fermentation lactique, telle qu'on la pratique ordinairement, est beaucoup plus longue ; cela se conçoit très-bien. Le gluten, le caséum, la fibrine, les membranes, les tissus,... que l'on emploie, renferment énormément de matière inutile. Le plus souvent elles ne deviennent un aliment pour le ferment lactique, qu'après s'être putréfiées, altérées au contact de végétations ou d'animalcules qui ont rendu leurs éléments solubles et assimilables.

Voici un autre caractère qui permet de rapprocher encore le nouveau ferment de la levûre de bière : Si l'on sème dans le liquide sucré albumineux limpide de la levûre de bière et non de la levûre lactique, c'est de la levûre de bière qui se développera, et avec elle la fermentation alcoolique, bien qu'il n'y ait rien de changé aux autres conditions de l'opération. Il ne faudrait pas en conclure qu'il

y aura identité de composition chimique entre les deux levûres, pas plus que la composition chimique de deux végétaux n'est la même parce qu'ils ont vécu dans le même sol.

Enfin, il y a une dernière analogie que je ne dois pas omettre; c'est qu'il n'est pas nécessaire d'avoir déjà de la levûre lactique pour en préparer : elle prend naissance spontanément (1), avec autant de facilité que la levûre de bière, toutes les fois que les conditions sont favorables.

Que l'on dissolve du sucre dans de l'eau de levûre limpide, et qu'on ajoute de la craie, la fermentation s'y établira dès le lendemain ou le surlendemain, et, parce que le milieu est neutre, elle aura une tendance à être exclusivement lactique. On aura beau empêcher le contact de l'air; il suffira que dans les transvasements ce contact ait eu lieu, et, à moins de précautions toutes particulières, que je ne suppose pas, cela arrivera infailliblement. Néanmoins, il est bien préférable de semer dans le liquide un peu de ferment lactique, parce que, dans le cas contraire, on s'expose à avoir le développement simultané de plusieurs fermentations et celui d'animalcules qui nuisent beaucoup.

Toutes les fois qu'un liquide albumineux de nature convenable renferme un corps tel que le sucre pouvant éprouver des transformations chimiques diverses et dépendantes de la nature de tel ou tel ferment, les germes de ces ferments tendent tous à se propager à la fois, et le plus ordinairement leur développement simultané se présente, à

---

(1) Je me sers de ce mot comme expression du fait, en réservant complétement la question de la génération spontanée. Au contact de l'air commun la levûre lactique prend naissance si les conditions de nature du milieu et de température s'y prêtent. Si l'on opère à l'abri de l'air ou avec de l'air préalablement chauffé, les choses se passent comme il arrive pour la levûre de bière ou les infusoires, et l'on peut reproduire dans ces conditions les expériences bien connues de divers physiologistes qui ont répété et précisé celles d'Appert et de Gay-Lussac sur l'influence de l'air dans les phénomènes dont il est ici question.

moins que l'un des ferments n'envahisse le terrain plus promptement que les autres. Or, c'est précisément cette dernière circonstance que l'on détermine quand on suit cette méthode de l'ensemencement d'un être déjà formé et prêt à se reproduire. Si l'on ne sème aucun ferment dans un mélange d'eau sucrée, de matière albuminoïde et de craie, on a généralement plusieurs fermentations parallèles avec leurs ferments respectifs, et des animalcules qui paraissent dévorer les petits globules de ces ferments. L'addition préalable d'un ferment déterminé et pur favorise beaucoup la production d'une fermentation unique et correspondante, sans l'assurer dans tous les cas. On peut comparer ce qui se passe dans les fermentations, à ce que nous offre un terrain dans lequel on ne place aucune semence. On le voit bientôt chargé de plantes et d'insectes divers qui se nuisent mutuellement.

La pureté d'un ferment, son homogénéité, son développement libre, sans aucune gêne, à l'aide d'une nourriture très-bien appropriée à sa nature individuelle, voilà l'une des conditions essentielles des bonnes fermentations. Or, à cet égard, il faut savoir que les circonstances de neutralité, d'alcalinité, d'acidité ou de composition chimique des liqueurs ont une grande part dans le développement prédominant de tels ou tels ferments, parce que leur vie ne s'accommode pas au même degré des divers états des milieux. Que l'on fasse dissoudre, par exemple, du sucre dans de l'eau de levûre très-limpide sans ajouter de craie et sans rien semer, on peut être assuré que le surlendemain la fermentation sera alcoolique, avec levûre déposée au fond du vase. Dans des cas très-rares, dont j'ai eu cependant la preuve à diverses reprises dans mes nombreux essais, le ferment développé sera le ferment lactique. Je le répète, c'est une exception si les choses se passent ainsi, et lors même qu'on aurait préalablement semé du ferment lactique. C'est que, dans ces conditions, la liqueur peut

devenir acide et que l'acidité paraît affaiblir et contrarier le ferment lactique plus que le ferment alcoolique. Bien des recherches sont encore à faire dans cette direction.

Que l'on rende au contraire le milieu neutre ou un peu alcalin, le ferment lactique aura une grande tendance à se montrer et à se multiplier. Je vais en donner des preuves certaines. Si l'on ajoute à de l'eau sucrée et à de la levûre de bière de la magnésie dont la réaction est alcaline, il y aura à la fois fermentation alcoolique et fermentation lactique avec précipitation de lactate de magnésie cristallisé; et si l'on étudie le liquide au microscope, on verra, mêlés aux globules de levûre, une quantité considérable de petits globules de ferment lactique. Ces globules prennent naissance spontanément au sein du liquide albuminoïde fourni par la partie soluble de la levûre, alors que l'alcalinité du liquide diminue beaucoup l'activité de la levûre comme ferment alcoolique. Un milieu légèrement alcalin convient donc très-bien au développement de la nouvelle levûre, mais aussi il est éminemment favorable aux infusoires, qui, en dévorant les jeunes globules, ou tout au moins en leur enlevant leur nourriture, mettent une entrave souvent insurmontable à ce genre de phénomènes.

La levûre de bière offre des particularités de même nature. Elle agit fort mal au milieu d'une liqueur alcaline; le plus souvent elle y est arrêtée. Elle est également gênée par une acidité même très-minime, contrairement à ce qui est admis généralement. C'est d'un milieu neutre qu'elle s'accommode le mieux, et comme dans toute fermentation alcoolique ordinaire il se forme des acides, il y a une cause permanente de ralentissement de son action. Et, en effet, j'ai reconnu que l'addition de la craie à la levûre de bière favorise singulièrement le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique. Et quand rien n'entrave ce mode de fermentation alcoolique, lorsque celle-ci a toute la rapidité qu'elle peut acquérir, la quantité d'acide formé dépasse

très-peu ou n'atteint pas celle qui se serait produite sans addition de craie. Il faudrait donc théoriquement maintenir le milieu neutre dans la fermentation alcoolique ; elle serait incomparablement plus prompte. Ce procédé néanmoins n'est point pratique ; il amènerait de graves accidents, parce que la neutralité du milieu, favorisant le développement de la levûre lactique et des animacules aux dépens de la partie soluble de la levûre de bière qui leur sert d'aliment, il arriverait le plus souvent que beaucoup de sucre se transformerait en acide lactique ou que les animalcules enlèveraient à la levûre sa propre nourriture.

Les détails dans lesquels je viens d'entrer permettent de prévoir toutes les variations auxquelles sont sujettes les fermentations, et en particulier la fermentation lactique, qui exige un milieu dont la neutralité convient également à d'autres végétaux et à des infusoires. Lors même que l'on suit toutes les précautions que j'ai indiquées, il arrive encore souvent qu'il y a complication et coïncidence de phénomènes divers. J'ai dû rechercher dès lors les circonstances les mieux appropriées à la production de la levûre lactique seule. On a vu que c'était la levûre de bière et les infusoires qui gênaient le plus. Il faut donc des conditions propres à en arrêter le développement sans influer notablement sur celui de la levûre lactique. J'espère y arriver par l'emploi du jus d'oignon brut comme milieu albumineux. L'huile essentielle de ce jus s'oppose complétement à la formation de la levûre de bière ; elle paraît nuire également aux infusoires. Je reviendrai donc, dans un travail spécial, sur l'utilité de l'emploi de ce jus naturel.

Lors même que par l'emploi de ce jus d'oignon on n'arriverait pas à résoudre complétement la difficulté, c'est-à-dire à déterminer *constamment et facilement* la fermentation lactique sans complication de ferments ou d'infusoires étrangers aux phénomènes, tous les faits que j'ai recueillis me portent à croire que le moyen le plus efficace pour at-

teindre ce résultat est de chercher à nuire à la production des ferments parasites au moyen de substances particulières (1). Que l'on sème, par exemple, des globules frais de levûre de bière dans le jus d'oignon brut, et jamais ces globules ne se développent. Ils ne provoquent aucunement la fermentation alcoolique. Au contraire, que l'on fasse préalablement bouillir le jus d'oignon, ce qui a pour effet de chasser l'huile essentielle sulfurée, et peut-être de modifier les principes albumineux, la levûre de bière se développera dans le liquide refroidi avec une efficacité remarquable, et le sucre du jus ou celui que l'on pourrait avoir ajouté se changera en alcool et en acide carbonique. Aussi jamais la fermentation alcoolique ne se déclare spontanément dans le jus d'oignon brut naturel, bien que ce jus soit acide à la manière du jus de raisin, tandis qu'il éprouve toujours la fermentation lactique jointe ou non à diverses particularités, sur lesquelles j'appellerai ultérieurement l'attention (2).

Dans tout le cours de ce Mémoire, j'ai raisonné dans l'hypothèse que la nouvelle levûre est organisée, que c'est un être vivant et que son action chimique sur le sucre est corrélative de son développement et de son organisation. Si l'on venait me dire que dans ces conclusions je vais au delà des faits, je répondrais que cela est vrai, en ce sens que je me place franchement dans un ordre d'idées qui, pour parler rigoureusement, ne peuvent être irréfutablement démontrées. Voici ma manière de voir. Toutes les fois

(1) Ou par le choix de la matière azotée qui doit servir au développement de l'espèce de levûre que l'on a intérêt de faire naître à l'exclusion d'autres.

(2) C'est en étudiant du jus d'oignon qui, abandonné à lui-même, était devenu très-acide, que Fourcroy et Vauquelin ont découvert pour la première fois dans les liquides naturels fermentés un principe cristallisable identique avec celui de la manne. C'est Vauquelin qui remarqua la production de cristaux dans ce jus d'oignon évaporé, et c'est M. Chevreul qui fit l'étude de ces cristaux et reconnut leur identité avec la mannite.

Le travail de Fourcroy et Vauquelin est imprimé par extrait dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXV, page 161; année 1807.

qu'un chimiste s'occupera de ces mystérieux phénomènes, et qu'il aura le bonheur de leur faire faire un pas important, il sera instinctivement porté à placer leur cause première dans un ordre de réactions en rapport avec les résultats généraux de ses propres recherches. C'est la marche logique de l'esprit humain dans toutes les questions controversées. Or il m'est avis, au point où je me trouve de mes connaissances sur le sujet, que quiconque jugera avec impartialité les résultats de ce travail et ceux que je publierai prochainement, reconnaîtra avec moi que la fermentation s'y montre corrélative de la vie, de l'organisation de globules, non de la mort ou de la putréfaction de ces globules, pas plus qu'elle n'y apparaît comme un phénomène de contact, où la transformation du sucre s'accomplirait en présence du ferment sans lui rien donner, sans lui rien prendre. Ces derniers faits, on le verra bientôt, sont contredits par l'expérience.

Dans un prochain travail je m'occuperai de l'action chimique de la nouvelle levûre sur les matières sucrées.

SUR LA CONSTITUTION DES COURANTS INDUITS DE DIVERS ORDRES;

Par M. A. MASSON.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 15 décembre 1856.

Je me suis proposé, dans ce Mémoire, de démontrer expérimentalement cette proposition encore douteuse pour les physiciens :

Les courants induits (à partir du second ordre) *sont toujours composés, quels que soient leur origine et leur ordre, de deux systèmes de courants contraires, constitués par des quantités égales d'électricité. Les courants induits directs, c'est-à-dire ceux qui ont le même sens que leur cou-*

rant inducteur, ont moins de tension que les courants inverses. Des deux courants induits secondaires, le courant direct possède la plus forte tension.

Induction des courants voltaïques.

Lorsqu'un courant voltaïque naît ou cesse dans un fil conducteur, il produit, dans un circuit voisin fermé, un courant induit instantané inverse dans le premier cas et direct dans le second. Le sens de ces courants induits peut être facilement déterminé par le rhéomètre, le voltamètre ou l'aimantation. Ils exercent des actions égales sur le galvanomètre (1), et des plaques conductrices placées entre le circuit induit et le courant inducteur ne modifient pas ces actions. Les effets physiologiques et l'aimantation par les courants induits subissent seuls l'influence de ces écrans et sont affaiblis.

Les courants d'ordre supérieur au premier n'agissent plus sur le galvanomètre et ne produisent plus de décompositions chimiques, mais ils aimantent fortement des aiguilles d'acier et leurs effets physiologiques sont très-puissants.

On a constaté par l'aimantation que le courant de la pile, ou courant primaire, induit un courant secondaire direct, et qu'à partir de ce courant tous les autres sont inverses (2).

Les propriétés des courants induits d'ordre supérieur au second firent soupçonner dans chacun d'eux l'existence de deux systèmes de courants marchant en sens opposé. Plusieurs physiciens ont vainement essayé, en variant les moyens de recherches, de démontrer la coexistence de ces systèmes, que j'ai mise en évidence par les expériences suivantes qui établissent en outre leur égalité.

---

(1) FARADAY, *Exp. res.*, tome I, page 545. — HENRY, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome III, page 417.

(2) HENRY, Mémoire déjà cité. — ABRIA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII.

Je réunis les extrémités du courant secondaire de l'appareil de M. Ruhmkorff à des pôles à fils fins. Ces pôles sont formés par des tubes de verre recourbés et remplis de mercure. A leur extrémité fermée on a soudé des fils de platine dont le diamètre n'a pas $\frac{1}{10}$ de millimètre. Ces fils plongent dans le mercure, traversent le verre à la soudure, laissant une partie extérieure de 3 ou 4 millimètres.

Avec ces pôles et le courant secondaire de l'appareil de Ruhmkorff on décompose parfaitement l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, ou phosphorique que j'emploie, dans certains cas, de préférence au premier.

Le volume des gaz n'est pas le même à chaque pôle, et varie avec la longueur et le diamètre du fil polaire. Des lames ou des fils de platine un peu gros ne produisent aucune décomposition. Les gaz recueillis sont des mélanges détonants très-purs, ce dont je me suis assuré par plusieurs analyses.

Cette première expérience prouve manifestement que le courant secondaire entier est formé de deux courants opposés, possédant la même quantité d'électricité.

Je place maintenant dans le circuit secondaire de l'appareil de Ruhmkorff, 1° mon voltamètre à fils fins; 2° un électromicromètre destiné à produire une interruption du courant et une étincelle. J'écarte les boules de cet électromicromètre jusqu'à ce que l'étincelle, prête à disparaître, indique cependant le passage du courant. L'eau est encore décomposée, mais dans ce cas la décomposition est polaire et l'on trouve de l'hydrogène au pôle négatif et de l'oxygène au pôle positif. Le volume de l'hydrogène est double de celui de l'oxygène, et je me suis assuré, par l'analyse, de la pureté de ces gaz.

Le courant qui décompose l'eau est direct, c'est-à-dire qu'il possède le sens du courant primaire ou inducteur.

Cette expérience montre que le courant induit secondaire et direct a plus de tension que le courant inverse

coexistant, qui est arrêté par la couche d'air située entre les boules de l'électromicromètre.

Les courants induits de différents ordres possèdent toutes les propriétés des courants secondaires.

J'ai employé, pour produire des courants tertiaires, l'instrument qui m'a servi à transformer l'électricité dynamique en électricité statique. Il se compose d'une très-grosse bobine à deux fils que je désignerai par A et B.

Dans le fil A je fais passer le courant secondaire de l'appareil de Ruhmkorff, pour induire un courant tertiaire dans le fil B. Le courant tertiaire décompose l'eau en produisant à chaque pôle des mélanges détonants; un électromicromètre placé dans le courant secondaire ne modifie pas la décomposition; mais ce même instrument placé dans le courant tertiaire rend la décomposition polaire.

La décomposition chimique indique un courant inverse du courant secondaire.

Il paraît donc bien démontré que le courant induit tertiaire est composé de deux systèmes de courants opposés, égaux par la quantité de leur électricité, inégaux en tension, le courant inverse ayant la plus grande intensité.

La décomposition de l'eau, avec mélange détonant aux deux pôles, ne pourrait servir de mesure à l'intensité d'un courant induit complet; car tout ce qui favorise l'union de l'oxygène et de l'hydrogène naissant (surface des pôles, durée du courant, etc.) diminue le volume du gaz produit.

Induction produite par les décharges des condensateurs électriques.

J'ai découvert, en 1834, qu'une décharge de batterie électrique produisait un courant induit dans un fil voisin du conducteur principal (1). Plus tard on s'est occupé, dans différents pays, de l'induction des courants électriques à

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIV, page 159

haute tension, et on a essayé de déterminer le sens et l'intensité des courants induits de plusieurs ordres. La nature de ces courants était encore, lorsque j'ai entrepris ce travail, enveloppée d'obscurités, de doutes et de contradictions, malgré les travaux des physiciens les plus distingués, parmi lesquels je citerai principalement M. Henry, qui employait l'aimantation comme moyen d'investigation (1); M. Marianini, qui fit usage de son ingénieux et excellent réélectromètre (2); M. Riess, qui faisait produire aux courants induits les figures de Lichtemberg (3); M. Matteucci, à qui le perce-carte donnait le sens du courant induit (4); M. Verdet, qui a déterminé ce sens par la polarisation des électrodes qui ont servi à décomposer des liquides (5), et enfin M. Knochenhauer, dont le procédé repose sur la chaleur dégagée par des courants dans des portions de conducteurs métalliques (6).

Le problème suivant est donc encore à résoudre : *Un courant induit par la décharge d'un condensateur est-il unique ou composé de deux systèmes de courants opposés? Ces courants, s'ils coexistent, sont-ils égaux en quantité et différents en tension, et quel est le sens du courant le plus intense?*

Pour apporter quelque lumière dans ces questions, j'ai exécuté des expériences nombreuses et variées et je vais en exposer un résumé.

Je prends pour courant principal ou primaire celui qui

---

(1) *Trans. of the Am. Ph. soc.*, tome VI, page 17;. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome III, page 394.

(2) *Memorie di Fisica sperimentale*, anno 1, fasc. 1. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tomes X et XI, pages 491 et 385.

(3) *Rep. der Phys.*, tome VI, page 331. — *Die lehre von der reibungs electricitat*, tome II, page 347.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IV, page 153. — *Cours spécial sur l'induction*, page 138.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, page 377.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVII, page 75.

m'est fourni par un condensateur que je charge avec l'appareil de Ruhmkorff par un procédé que j'ai décrit dans mes précédents Mémoires. La surface de mon condensateur a varié de 9 à 26 décimètres carrés; ses armures sont mises en communication avec les deux extrémités d'une spirale plane, collée sur une plaque de verre et dont les fils sont parfaitement isolés les uns des autres. La distance explosible de l'étincelle du courant primaire peut atteindre 8 millimètres.

En face de cette première spirale inductrice, qui est verticale, j'en place une seconde dont les extrémités peuvent être réunies, à volonté, soit à des pôles à fils fins de platine, soit à un réelectromètre ou enfin à un galvanomètre.

Lorsque l'appareil fonctionne, les décharges du condensateur se succèdent rapidement et sans interruption, le courant induit secondaire décompose abondamment l'eau du voltamètre, en produisant aux deux pôles des mélanges détonants.

Cette expérience, répétée un grand nombre de fois avec le même succès et un résultat invariable, quelle que fût la distance des spirales, établit incontestablement que le courant induit du second ordre est formé de deux courants opposés égaux en quantité.

Le réelectromètre soumis à l'action du courant induit ne présente aucune indication appréciable; l'aiguille passe de droite à gauche et *vice versâ* sans prendre une position fixe.

Le galvanomètre à long fil placé dans le courant secondaire qui passe dans une colonne d'eau conserve son état normal et l'aiguille se maintient au zéro.

Je place maintenant un électromicromètre dans le circuit induit, et je maintiens ses boules au maximum de distance; j'obtiens encore la décomposition par le courant induit, mais cette fois elle est polaire, les gaz sont séparés.

La décomposition de l'eau signale un courant direct; par conséquent les deux courants opposés coexistant dans le circuit induit n'ont pas la même tension : l'intensité du courant direct surpasse celle du courant inverse.

Le réelectromètre, dont les indications sont très-précises (je m'en suis assuré par des expériences très-multipliées), indique invariablement un courant induit direct doué d'une grande tension.

Le galvanomètre lui-même, par des écarts permanents de 40 degrés et plus, ajoute son témoignage aux deux autres.

En changeant le sens du courant primaire, on renverse tous les effets du courant induit : il ne peut donc y avoir du doute sur la nature du courant secondaire.

On ne réussit bien dans toutes ces expériences qu'en s'entourant de quelques précautions que je crois nécessaire d'indiquer.

Lorsque les spirales sont très-voisines, les effets sont quelquefois incertains, si le courant primaire est faible. Cela tient à la difficulté de bien séparer les deux courants, dont la tension est peu différente. Il faut alors écarter les spirales. J'ai pu mettre entre elles un intervalle de 8 centimètres à 1 décimètre sans anéantir les courants induits.

Par des tâtonnements et quelques essais, inutiles si le courant primaire est puissant, on parviendra toujours à régler convenablement les appareils et à détruire le courant inverse.

Il faut aussi se tenir en garde contre les étincelles et les courants produits par des actions statiques.

On sépare facilement les deux courants induits en les faisant passer dans un œuf électrique dont l'air est convenablement raréfié. Par ce moyen on obtient une plus grande variation dans la distance explosible de l'étincelle, qui est longue, rouge et un peu condensée. En réglant la rentrée de l'air dans l'œuf, on parvient à arrêter le courant induit le plus faible, et les déviations du galvanomètre sont

alors bien fixes et très-fortes. On reconnaît facilement aux auréoles qui entourent les boules des tiges si les deux courants coexistent ou si l'un d'eux est anéanti.

Les courants induits de troisième et de quatrième ordre ont subi les épreuves imposées au courant secondaire, c'est-à-dire la décomposition de l'eau avec ou sans étincelle interposée dans le courant induit, l'aimantation par le réélectromètre et les déviations du galvanomètre.

Les résultats de mes expériences, toujours nets et précis, me permettent d'affirmer que les courants induits de troisième et de quatrième ordre sont composés de deux systèmes de courants opposés, qui dépensent la même quantité d'électricité. Leurs tensions sont différentes, et la plus forte appartient aux courants inverses, c'est-à-dire à ceux qui marchent en sens contraire de leur courant inducteur.

Si je me suis arrêté au quatrième ordre, à défaut d'hélices, j'ai pu m'assurer par l'intensité des effets qu'on pourrait aller beaucoup plus loin.

En chargeant les condensateurs avec la machine électrique ordinaire, j'ai trouvé que le sens des courants induits de divers ordres indiqué par le réélectromètre était le même que dans les expériences précédentes.

Il ne faut pas oublier, pour réussir, de placer un électromicromètre, produisant étincelle, dans le circuit induit qui se rend à l'appareil de M. Marianini.

Des écrans métalliques placés entre les spirales inductrices et induites affaiblissent considérablement les tensions du courant induit prédominant. Son étincelle et ses effets physiologiques ou magnétiques perdent beaucoup de leurs valeurs. Des plaques de verre ou de toute autre substance non conductrice de l'électricité, placées dans les mêmes conditions que les écrans conducteurs, n'ont aucune action appréciable sur les courants induits.

Les hypothèses admises par la plupart des physiciens, ou par les géomètres qui ont essayé de donner une théorie des

belles découvertes de M. Faraday, peuvent être considérées maintenant comme des vérités. Les propositions suivantes sont la conclusion nécessaire de mes expériences.

1°. Les courants induits de divers ordres sont composés, quelle que soit leur origine, de deux systèmes de courants opposés qui contiennent des quantités égales d'électricité. Nous supposons ici, pour généraliser notre principe, que le courant primaire voltaïque agit comme celui d'une batterie, c'est-à-dire qu'il naît et cesse aussitôt.

2°. L'un des deux systèmes possède plus de tension que l'autre.

3°. Le sens du courant le plus intense est le même, quelle que soit la source électrique et l'intensité du courant primaire. Le sens de ce courant est direct pour le courant secondaire et inverse pour tous les autres, c'est-à-dire qu'il marche en sens opposé du courant induit qui joue le rôle de courant inducteur.

Guidés par des principes bien démontrés, nous pouvons expliquer maintenant quelques phénomènes particuliers aux courants induits.

Les effets produits par les courants sont de deux espèces: les uns dépendent de la quantité d'électricité mise en mouvement, c'est-à-dire de l'intensité d'un courant et de sa durée; les autres n'ont pour mesure que l'intensité : aux premiers appartiennent les actions chimiques, les quantités de chaleur dégagée par les courants; les seconds comprennent les effets physiologiques et l'aimantation.

Pour expliquer convenablement ces effets, il faut bien établir ce qu'on doit entendre par *quantité* d'électricité, et par ces mots *tension* ou *intensité* d'un courant.

Supposons un condensateur chargé par une quantité Q d'électricité qui se décharge dans un temps T; le rapport $\frac{Q}{T}$ exprimera la quantité d'électricité qui passe dans l'unité de temps par chaque section du conducteur, et c'est ce rapport

que nous nommons intensité, tension électrique du courant; en le désignant par F, nous aurons $FT = Q$.

Les actions chimiques sont proportionnelles à Q et les actions physiologiques ne dépendent que de F; de telle sorte qu'avec une même quantité d'électricité, nous produirons toujours la même action chimique, mais nous pourrons produire des effets physiologiques très-différents, suivant la durée T de la décharge. Cette intensité F représente la force impulsive du courant.

Nous trouvons beaucoup d'analogie entre les effets électriques et les effets mécaniques ordinaires; entre la formule $FT = Q$ et celle-ci $FT = mv$. Dans cette dernière formule de F est une force qui agissant pendant le temps T sur un corps dont la masse est m, lui imprime une vitesse v, et une quantité de mouvement mv; certains phénomènes mécaniques varient avec mv seulement, d'autres ne dépendent que de F. Nous citerons un exemple. Un fusil est successivement chargé avec de la poudre ordinaire et de la poudre fulminante, de manière à lancer une même balle à la même distance. La valeur de m ne changera pas, l'effet mécanique produit sur la balle restera le même; mais la valeur de la pression dans le canon, celle de la réaction ou du recul, en un mot la valeur de F, changera et sera inversement proportionnelle à la durée de l'action. Elle sera beaucoup plus forte avec la poudre fulminante, qui pourra faire éclater le fusil, qu'avec l'autre poudre.

Il faut donc distinguer, dans l'électricité, la tension ou intensité et la quantité; de même que dans la mécanique on ne doit pas confondre la force et la quantité de mouvement.

Les plaques, interposées entre les fils induits et inducteurs, diminuent la valeur de l'intensité du courant en augmentant par leur réaction la durée de la décharge; mais elles ne changent pas la valeur de Q : elles affaiblissent la tension et les effets physiologiques, mais elles ne modifient pas la

quantité d'eau décomposée ou les déviations galvanométriques.

On conçoit encore qu'en faisant varier la masse de fer placée dans les appareils d'induction, on puisse dans certains cas affaiblir les effets physiologiques en augmentant la durée de l'action. C'est ce que j'ai fait voir dans un ancien travail (1).

Si les durées de deux courants sont égales, le rapport des effets dus à leurs tensions sera le même que celui des quantités d'électricité mises en mouvement; dans tout autre cas, l'aimantation et les effets physiologiques, qui sont des effets de tension, ne peuvent servir à apprécier ces quantités.

SUR LES ALCOOLS POLYATOMIQUES;

Par M. BERTHELOT.

Dans mes recherches sur la synthèse des corps gras neutres, j'ai montré que la glycérine présente vis-à-vis de l'alcool précisément les mêmes relations que l'acide azotique vis-à-vis de l'acide phosphorique. L'acide azotique ne forme avec les bases qu'une seule série de sels neutres : les azotates monobasiques ; tandis que l'acide phosphorique produit avec les bases trois séries distinctes de sels neutres : les métaphosphates monobasiques; les pyrophosphates bibasiques et les phosphates ordinaires tribasiques.

De même l'alcool ne produit avec les acides qu'une seule série de combinaisons neutres : les éthers formés par l'union de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'acide, avec élimination de 2 équivalents d'eau; tandis que la glycérine forme avec les acides trois séries distinctes de combinaisons neutres.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IV, page 141.

Parmi ces composés, les uns résultent de l'union de 1 équivalent de glycérine et de 1 seul équivalent d'acide, avec élimination de 2 équivalents d'eau : ils répondent aux métaphosphates ; d'autres résultent de l'union de 2 équivalents d'acide et de 1 seul équivalent de glycérine, avec élimination d'eau ; ils répondent aux pyrophosphates ; les derniers enfin, identiques avec les corps gras naturels, résultent de l'union de 1 équivalent de glycérine et de 3 équivalents d'acide, avec séparation de 6 équivalents d'eau : ils correspondent aux phosphates ordinaires.

Dans les derniers composés glycériques, la proportion d'oxygène est telle, que si on voulait les regarder comme formés par l'union d'un acide anhydre avec la glycérine anhydre, l'oxygène de l'acide serait à l'oxygène de la base dans le même rapport que dans les sels neutres, relation digne d'être remarquée, bien qu'elle ne présente pas le même caractère de généralité dans l'étude des composés analogues aux corps gras neutres que dans celle des sels proprement dits (1).

En résumé, la glycérine est un *alcool triatomique*. L'idée était nouvelle aussi bien que le mot, lorsque je les énonçai pour la première fois sous la forme même qui vient d'être rappelée (2).

Un grand nombre d'expériences continuées pendant plusieurs années, tant sur les corps gras naturels que sur plus de soixante combinaisons nouvelles, m'ont conduit à établir ces théories et à les exprimer par une nomenclature spéciale ; elles sont adoptées aujourd'hui par presque tous les chimistes. Elles représentent, à l'aide de formules simples, l'histoire chimique des corps gras neutres ; c'est à elles

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 289 (1854).

(2) *Comptes rendus*, tome XXXVIII, page 672 (6 avril 1854). — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 317 (1854).

Le mot d'*alcool triatomique* a été employé pour la première fois dans mon Mémoire relatif aux combinaisons mannitiques.

que l'on a eu recours pour expliquer et prévoir divers phénomènes relatifs à la constitution de ces mêmes corps gras. Il suffit d'appliquer à la glycérine, envisagée comme un alcool triatomique, les diverses réactions qu'éprouve l'alcool ordinaire, non-seulement de la part des acides, mais encore de la part des agents d'oxydation, de chloruration, de réduction, etc., pour en déduire par une généralisation probable et régulière la formation d'une multitude immense de composés, les uns nouveaux, les autres déjà connus, mais qui n'ont pas encore été rapprochés de la glycérine. Enfin ces considérations m'ont permis de calculer approximativement certaines propriétés physiques des corps gras neutres naturels et artificiels, telles que leur densité et leur point d'ébullition.

Ces mêmes opinions ont été confirmées par l'application inattendue que j'en ai faite à diverses substances analogues à la glycérine, telles que la mannite, la dulcine, plusieurs matières sucrées du même ordre, et le glucose lui-même (1).

Tous ces corps peuvent jouer le rôle de la glycérine, s'unir aux acides suivant les mêmes rapports et produire des composés neutres analogues aux corps gras. J'ai produit par synthèse et étudié une cinquantaine de ces composés. La mannite, la dulcine, la quercite, la pinite, l'érythroglucine et le glucose sont donc, au même titre que la glycérine, des alcools polyatomiques.

Ces faits permettent d'étendre l'application des mêmes théories à une multitude de corps naturels, tels que la salicine, la populine, le tannin, l'amygdaline, etc., tous corps susceptibles de se dédoubler en deux, trois, quatre composés distincts avec fixation d'eau et régénération d'un sucre analogue au glucose.

A cette occasion, j'ai signalé et vérifié par diverses ex-

---

(1) *Comptes rendus*, tome XLI, page 452 (17 septembre 1855) ; tome XLII, page 1111 (9 juin 1856), et tome XLV, page 268 (24 août 1857). — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, page 297 (1856).

périences une conséquence curieuse, déduite des propriétés des alcools polyatomiques : l'existence d'un alcool triatomique implique celle d'un grand nombre d'alcools diatomiques et celle d'une multitude immense d'alcools monoatomiques. En effet, chacun des composés formés par l'union de la glycérine avec 1 seul équivalent d'acide peut encore s'unir avec 2 nouveaux équivalents d'acides quelconques : on peut donc regarder chacun d'eux comme une sorte d'alcool diatomique. Enfin chacun des composés auxquels la glycérine donne naissance en s'unissant avec 2 équivalents d'acide peut encore se combiner avec 1 nouvel équivalent d'un acide quelconque, propriété qui caractérise les alcools monoatomiques (1).

Cet ensemble de faits et de théories relatifs aux alcools polyatomiques, que j'ai énoncés le premier, et dont j'ai seul poursuivi l'étude pendant trois années, est devenu depuis deux ans le point de départ de nombreuses et importantes recherches. Depuis cette époque, guidés par les vues que j'avais formulées, M. Wurtz (2), en France, et

(1) *Comptes rendus*, tome XLII, page 1114 (9 juin 1856). — Cette assimilation s'accorde avec les expériences de M. Piria sur l'oxydation, la chloruration, etc., de la salicine.

(2) *Comptes rendus*, tome XLIII, page 199 (28 juillet 1856). — « Tout le monde sait que l'alcool ordinaire forme les éthers en réagissant sur une molécule d'un acide. D'un autre côté, M. Berthelot a établi que la glycérine se combine à 3 molécules d'un acide gras, pour former les corps gras naturels. Il y a donc entre l'alcool et la glycérine une différence analogue à celle qui sépare un acide monobasique d'un acide tribasique. Si l'esprit-de-vin est un alcool monoatomique, la glycérine peut être envisagée comme un alcool triatomique. Il m'a semblé qu'il devait exister entre la glycérine et l'alcool des combinaisons intermédiaires dont la molécule serait diatomique, et qui, pour suivre la comparaison précédente, correspondraient aux acides bibasiques. Ces alcools diatomiques, en se combinant à deux molécules d'un acide monobasique, formeraient des composés intermédiaires entre les éthers et les corps gras neutres. L'expérience n'a pas démenti cette prévision. J'ai réussi en effet à former un pareil alcool, et je propose de le nommer *glycol*, parce qu'il se rapproche à la fois par ses propriétés de l'alcool proprement dit et de la glycérine entre lesquels il se trouve placé. »

MM. Buff (1), Limpricht et Wicke (2), en Allemagne, viennent de découvrir plusieurs alcools diatomiques, intermédiaires par leurs propriétés et par leur composition entre les alcools proprement dits, monoatomiques, et la glycérine, triatomique.

Bien que la constitution de ces nouveaux composés n'ait pas encore été établie avec autant de certitude que celle de la glycérine, bien qu'on n'ait encore ni préparé plusieurs combinaisons neutres entre un même acide et chacun de ces alcools envisagés comme diatomiques, ni obtenu des composés formés par leur union avec deux acides distincts, les réactions des alcools diatomiques n'en fournissent pas moins une nouvelle et très-intéressante confirmation de mes vues et de mes expériences relatives à la glycérine, à la mannite et aux substances analogues.

Pour donner à ces théories un contrôle plus complet, nous avons cru utile, M. de Luca et moi, de préparer une série de combinaisons nouvelles formées par l'union d'un seul équivalent de glycérine avec deux et même avec trois acides différents. Ce travail achève de mettre en lumière la constitution des composés glycériques et montre à quelle variété presque infinie de combinaisons complexes on peut donner naissance par l'union d'un nombre limité d'acides avec chacun des alcools polyatomiques.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVI, page 302 (1855), et tome C, page 237 (1856).

(2) Même recueil, tome CI, page 291, et tome CII, page 358 (1857).

SUR LES COMBINAISONS FORMÉES ENTRE LA GLYCÉRINE ET LES ACIDES CHLORHYDRIQUE, BROMHYDRIQUE ET ACÉTIQUE;

PAR MM. BERTHELOT ET DE LUCA.

Dans le présent Mémoire, nous nous sommes proposé d'étudier un certain nombre de combinaisons doubles et triples qui résultent de l'union simultanée d'un seul équivalent de glycérine avec deux, ou même avec trois acides différents; ces composés complexes sont d'autant plus intéressants, que leurs analogues se retrouvent dans l'étude des corps gras naturels.

Les combinaisons de cet ordre sont faciles à produire, car elles prennent naissance d'une manière à peu près constante, lorsqu'on fait agir simultanément plusieurs acides sur la glycérine; mais leur purification présente, en général, de grandes difficultés, en raison de leur fixité, de leur nature liquide et de leur mélange avec des substances analogues. Aussi avons-nous cru devoir nous adresser aux acides qui forment avec la glycérine des composés volatils sans décomposition, et dès lors susceptibles d'être purifiés par distillation; nous avons choisi les acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique. Les résultats auxquels nous sommes arrivés complètent l'étude des combinaisons glycériques envisagées comme dérivées d'un alcool triatomique; ils constituent le type le plus complet et le plus général qui soit encore connu des composés formés par trois acides combinés isolément, deux à deux, trois à trois, avec la glycérine.

Nous exposerons :

1°. L'histoire des composés formés par l'union de la glycérine avec les acides chlorhydrique et bromhydrique simultanément.

2°. Cette histoire sera complétée par une étude nouvelle

des propriétés et des réactions comparées de la trichlorhydrine de la tribromhydrine et de leurs isomères.

3°. Nous donnerons ensuite le tableau complet des quinze combinaisons connues que la glycérine forme avec les hydracides, et nous déduirons de ce tableau et des faits précédents diverses considérations générales sur la constitution des composés glycériques.

4°. Enfin l'examen des combinaisons complexes que la glycérine forme avec les trois acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique, sera suivi de quelques développements relatifs à la constitution de divers corps gras naturels, et à la variété presque infinie des combinaisons auxquelles peut donner naissance l'union d'un petit nombre de composés simples avec les alcools polyatomiques.

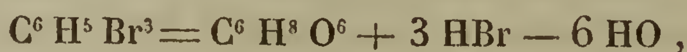
I. — *Composés doubles formés par l'union de la glycérine avec les acides chlorhydrique et bromhydrique.*

La glycérine, traitée par le bromure de phosphore, donne naissance à la dibromhydrine, composé équivalent à la glycérine unie à 2 équivalents d'acide bromhydrique avec élimination de 4 équivalents d'eau :



$$C^6\,H^6\,Br^2\,O^2 = C^6\,H^8\,O^6 + 2\,HBr - 4\,HO.$$

La dibromhydrine, traitée à son tour par le perbromure de phosphore, éprouve une réaction semblable et se change en tribromhydrine, composé équivalent, soit à la glycérine unie à 3 équivalents d'acide bromhydrique avec élimination de 6 équivalents d'eau :



$$C^6\,H^5\,Br^3 = C^6\,H^8\,O^6 + 3\,HBr - 6\,HO,$$

soit à la dibromhydrine unie à 1 équivalent d'acide bromhydrique avec élimination de 2 équivalents d'eau :



$$C^6\,H^5\,Br^3 = C^6\,H^6\,Br^2\,O^2 + HBr - 2\,HO.$$

Ce sont ces faits, signalés par nous il y a deux ans, qui vont nous servir de point de départ.

1. En effet, la dibromhydrine, traitée par le perchlorure de phosphore, éprouve une réaction analogue (1); seulement elle s'unit, non plus à l'acide bromhydrique, mais à l'acide chlorhydrique, et forme la *chlorhydrodibromhydrine* :



$$C^6 H^5 Br^2 Cl = C^6 H^6 Br^2 O^2 + HCl - 2 HO,$$

composé formé de 1 équivalent de glycérine uni avec 1 équivalent d'acide chlorhydrique et 2 équivalents d'acide bromhydrique; 6 équivalents d'eau s'éliminent dans sa formation :



$$C^6 H^5 Br^2 Cl = C^6 H^8 O^6 + 2 HBr + HCl - 6 HO.$$

De même que la tribromhydrine, $C^6 H^5 Br^3$, est isomère, mais non identique avec le bromure de propylène bromé, $C^6 H^5 Br Br^2$, le composé précédent est isomère avec le bromure de propylène chloré, $C^6 H^5 Cl Br^2$.

La chlorhydrodibromhydrine est un liquide neutre, pesant, volatil vers 200 degrés. On l'isole et on la purifie par des distillations réitérées.

Soumis à l'analyse, ce corps a donné :

C......	16,0
H.	2,1
Cl.	68,0
Br.	14,0
	100,1

La formule



$$C^6 H^5 Br^2 Cl$$

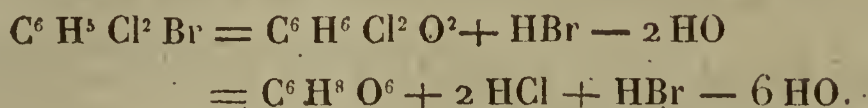
exige :

C......	15,3
H.	2,1
Cl.	67,7
Br.....	14,9
	100,0

(1) Sur la préparation de la dibromhydrine et de la tribromhydrine, voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVIII, pages 306 et 320.

Traité à 100 degrés par l'oxyde d'argent humide, ce composé régénère lentement la glycérine.

2. La dichlorhydrine, traitée par le perbromure de phosphore, forme un composé analogue au précédent, la *bromhydrodichlorhydrine* :



$$C^6H^5Cl^2Br = C^6H^6Cl^2O^2 + HBr - 2HO$$
$$= C^6H^8O^6 + 2HCl + HBr - 6HO.$$

Ce corps est isomère avec le chlorure de propylène bromé, $C^6H^5BrCl^2$.

La bromhydrodichlorhydrine est un liquide neutre, pesant, volatil vers 176 degrés. On l'isole et on la purifie par des distillations réitérées.

Soumis à l'analyse, ce corps a donné :

C......	17,9
H......	2,7
Cl.....	38,0
Br.....	40,9
	99,5

La formule



$$C^6H^5Cl^2Br$$

exige :

C......	18,7
H......	2,6
Cl.....	37,0
Br.....	41,7
	100,0

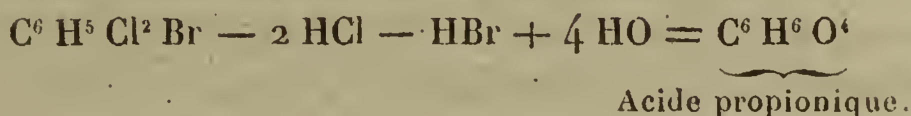
Traité à 100 degrés par l'oxyde d'argent humide, ce composé régénère lentement la glycérine. En même temps se produisent un peu d'acide carbonique dû à un phénomène d'oxydation, et quelques paillettes cristallines à peine solubles dans l'eau, qui paraissent être du propionate d'argent.

La production de cette dernière substance serait sem-

blable à la transformation du chloroforme en acide formique sous l'influence des alcalis, et résulterait d'une décomposition analogue à celle qui change en glycérine la bromhydrodichlorhydrine ; dans les deux cas, les hydracides s'éliminent avec fixation d'eau :



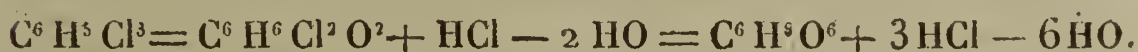
$$C^6H^5Cl^2Br - 2\,HCl - HBr + 6\,HO = \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}}$$



$$C^6H^5Cl^2Br - 2\,HCl - HBr + 4\,HO = \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{Acide propionique.}}$$

seulement il y a changement de la fonction chimique : au lieu d'obtenir un composé alcoolique, on forme un acide ; l'intervention de l'oxyde d'argent, base assez puissante, paraît concourir à ce résultat.

3. La dichlorhydrine, traitée par le perchlorure de phosphore, produit la *trichlorhydrine :*



$$C^6H^5Cl^3 = C^6H^6Cl^2O^2 + HCl - 2\,HO = C^6H^8O^6 + 3\,HCl - 6\,HO.$$

Ce corps est isomère avec le chlorure de propylène chloré $C^6H^5Cl\,Cl^2$.

La trichlorhydrine est un liquide neutre, beaucoup plus stable que la tribromhydrine, volatile vers 155 degrés ; on l'isole et on la purifie par des distillations réitérées.

Soumis à l'analyse, ce corps a fourni :

C......	24,0
H......	3,4
Cl......	72,0
	99,4

La formule

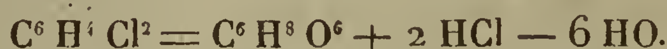


$$C^6H^5Cl^3$$

exige :

C......	24,4
H.....	3,4
Cl.....	72,2
	100,0

4. Dans la préparation de la trichlorhydrine et de la bromhydrodichlorhydrine se produit en petite quantité un liquide particulier exempt d'oxygène, l'épidichlorhydrine, $C^6 H^4 Cl^2$:



$$C^6 H^4 Cl^2 = C^6 H^8 O^6 + 2 HCl - 6 HO.$$

Ce corps est isomère avec le propylène bichloré.

C'est un liquide neutre, volatil vers 120 degrés ; on l'isole et on le purifie par des distillations réitérées.

Soumis à l'analyse, ce composé a fourni :

C......	31,0
H.....	3,6
Cl.....	66,0
	100,6

La formule



$$C^6 H^4 Cl^2$$

exige :

C......	32,4
H......	3,6
Cl.....	64,0
	100,0

Traitée à 100 degrés par l'oxyde d'argent humide, l'épidichlorhydrine régénère lentement de la glycérine.

Les relations que ce composé présente vis-à-vis des autres chlorhydrines sont très-remarquables ; en effet, il diffère de la dichlorhydrine, $C^6 H^6 Cl^2 O^2$, par les éléments de l'eau :



$$C^6 H^4 Cl^2 = C^6 H^6 Cl^2 O^2 - 2 HO.$$

Ce qui est précisément la différence qui existe entre l'épichlorhydrine et la monochlorhydrine :



$$C^6 H^5 Cl O^2 = C^6 H^7 Cl O^4 - 2 HO.$$

On peut remarquer encore que l'épidichlorhydrine n'est autre chose que de la trichlorhydrine diminuée de 1 équi-

valent d'acide chlorhydrique :



$$C^6 H^4 Cl^2 = C^6 H^5 Cl^3 - HCl.$$

La trichlorhydrine étant neutre, l'épidichlorhydrine doit l'être nécessairement.

Enfin l'épidichlorhydrine, $C^6 H^4 Cl^2$, présente vis-à-vis de l'épichlorhydrine, $C^6 H^5 Cl O^2$, les mêmes relations qui existent entre un éther chlorhydrique et son alcool; car sa formule en dérive par la fixation de 1 équivalent d'acide chlorhydrique et l'élimination de 2 équivalents d'eau :



$$C^6 H^4 Cl^2 = C^6 H^5 Cl O^2 + HCl - 2 HO.$$

L'épidichlorhydrine et l'épichlorhydrine sont surtout intéressantes, parce que dans leur formation les équivalents d'eau éliminés aux dépens de la glycérine ne sont plus aux équivalents d'acide fixés dans le rapport 2 : 1, rapport normal dans les trois séries principales. Cependant ces deux nouvelles chlorhydrines n'en possèdent pas moins une aptitude caractéristique à régénérer la glycérine sous l'influence des alcalis ou de l'oxyde d'argent.

Nous reviendrons plus loin sur ces considérations.

II. — *Recherches comparées sur quelques propriétés et réactions de la trichlorhydrine, de la tribromhydrine et de leurs isomères.*

1. La régénération de la glycérine au moyen des composés qui précèdent, tous corps exempts d'oxygène et isomères avec les dérivés chlorés et bromés d'un carbure d'hydrogène, est très-digne de remarque. Elle donne lieu à quelques réflexions intéressantes sur les analogies et sur les différences qui peuvent exister entre les réactions des composés isomères.

En effet, nous avons publié, il y a deux ans, le premier exemple d'une telle reproduction de glycérine au moyen

d'un composé tribromé analogue aux précédents, et également exempt d'oxygène, la tribromhydrine, $C^6 H^5 Br^3$ (1). Nous avons d'ailleurs établi que, de même que l'alcool, $C^4 H^6 O^2$, peut se changer en éther bromhydrique, $C^4 H^5 Br$, en perdant 2 équivalents d'eau et en gagnant 1 équivalent d'acide bromhydrique, la glycérine, conformément à notre théorie générale, pouvait perdre 2, 4, 6 équivalents d'oxygène sous forme d'eau et gagner 1, 2, 3 équivalents d'acide bromhydrique en formant divers composés éthérés, tous aptes à régénérer de nouveau la glycérine. Parmi ces composés, la tribromhydrine, $C^6 H^5 Br^3$, est surtout remarquable, car elle présente la composition d'un tribromure d'hydrogène carboné. Aussi l'existence et les propriétés de ce corps ont-elles conduit les expérimentateurs, par une filiation d'idées toute naturelle, à rechercher si divers corps qui présentent la même composition et la même formule que la tribromhydrine jouiraient également de la propriété de se transformer en glycérine.

Voici les résultats de diverses expériences dirigées par ce point de vue et analogues à la précédente, mais exécutées postérieurement sur deux composés isomères de la tribromhydrine. L'un de ces composés est le bromure de propylène bromé sur lequel nous avons opéré nous-mêmes; l'autre composé a été découvert l'an dernier et changé en glycérine par M. Wurtz (2).

Ce dernier composé bromé se prépare en traitant la glycérine par l'iodure de phosphore, puis en attaquant par le brome l'éther allyliodhydrique produit; soumis à l'action des sels d'argent, il régénère la glycérine au moyen de laquelle on vient de le former.

Cette expérience est fort intéressante, surtout par son

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVIII, page 320 (1856).

(2) *Comptes rendus*, tome XLIV, page 780 (7 avril 1856).

analogie avec celle que nous avions déjà exécutée sur la tribromhydrine; mais il est utile de faire observer qu'elle ne démontre pas la transformation du bromure de propylène bromé en glycérine.

En effet, le composé qu'elle concerne n'est pas identique avec le bromure de propylène bromé anciennement connu : c'est un nouvel isomère de la tribromhydrine dont il se rapproche par ses réactions aussi bien que par son origine; nous le désignerons, pour abréger, sous le nom d'*isotribromhydrine*. Il se distingue du bromure de propylène bromé par ses propriétés physiques et par ses réactions. En effet, l'isotribromhydrine bout à 217 degrés, tandis que le bromure de propylène bromé bout à 192 degrés, c'est-à-dire 25 degrés plus bas, d'après les indications de M. Cahours qui a le premier préparé cette substance et dont nous avons vérifié toute l'exactitude. De plus, la tribromhydrine et l'isotribromhydrine soumises à l'action des sels d'argent régénèrent la glycérine, tandis que la même expérience tentée avec leur isomère, le bromure de propylène bromé, ne nous a pas fourni de glycérine en quantité appréciable.

Nous avons opéré sur 100 grammes de bromure de propylène bromé (préparé avec le produit qui résulte de la décomposition de l'alcool amylique par le feu) et sur une proportion équivalente de butyrate d'argent; le tout, mélangé avec de l'acide butyrique et chauffé dans une cornue à 130 degrés pendant quatre jours, a fourni comme produit principal du propylène bibromé, $C^6H^4Br^2$ (1). Après une série de traitements dirigés de façon à ne laisser échapper aucune portion de la glycérine qui aurait pu se trouver régénérée (2), on a obtenu seulement $0^{gr},2$ d'un extrait sirupeux

---

(1) Le corps neutre ainsi obtenu bout vers 120 degrés et renferme Br = 79,5.

(2) Voici la marche suivie : La glycérine pouvait se trouver en partie sous forme de butyrine dans la cornue, en partie sous forme de glycérine

et déliquescent, chargé de matières salines, et qui n'a pas paru offrir les caractères de la glycérine.

Ces résultats, reproduits depuis la première publication que nous en avons faite et confirmés par M. Wurtz, établissent une différence essentielle entre les trois composés isomères : la tribromhydrine, l'isotribromhydrine et le bromure de propylène bromé (1). Les deux premiers, dérivés de la glycérine, sont aptes à la reproduire d'après nos expériences et d'après les expériences ultérieures que nous avons citées plus haut ; mais le bromure de propylène bromé n'a pas offert jusqu'à présent la même propriété. Pour établir la transformation du propylène en glycérine, il ne suffit donc pas d'opérer sur des composés bromés dérivés de la glycérine, mais il serait nécessaire d'employer les corps formés avec le propylène lui-même, produit par exemple dans la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur. Nous avions pensé que cette difficulté pouvait être tournée en changeant d'abord le propylène, C^6H^6, en éther allyliodhydrique, C^5H^5I, puis en passant de cet éther à l'isotribromhydrine et à la glycérine. Mais jusqu'ici les

---

régénérée sous des influences hygrométriques et contenue tant dans la cornue que dans les produits distillés. On a lavé le contenu de la cornue avec de l'éther, puis avec de l'alcool absolu, évaporé ces lavages au bain-marie et réuni les produits; d'autre part on a ajouté au produit distillé sept à huit fois son volume d'eau et on a agité avec de l'éther pour enlever l'acide butyrique. On a évaporé la solution aqueuse au bain-marie et on a joint son résidu à celui des deux évaporations précédentes. On a traité le tout par l'oxyde de plomb et par l'eau à 100 degrés pendant deux jours pour changer en butyrate de plomb l'acide butyrique libre ou combiné. On a évaporé ensuite au bain-marie, repris par l'alcool ordinaire, évaporé, repris par l'alcool absolu, traité par l'hydrogène sulfuré cette dernière liqueur, évaporé de nouveau, lavé à l'éther, repris par l'alcool absolu et évaporé une dernière fois.

(1) A ces trois isomères, il faudra sans doute ajouter les suivants : l'éther propylbromhydrique bibromé, $C^6H^5Br^3$, dérivé de l'éther, C^6H^7Br, et le tribromure propionique, $C^6H^5Br^3$, dérivé de l'acide propionique anhydre, $C^6H^5Br^3$, de même que le protobromure de phosphore, PBr^3, est lié à l'acide phosphoreux, PO^3,



$$C^6H^5Br^3 + 3HO - 3HBr = C^6H^5O^3.$$

efforts très-variés que nous avons faits pour obtenir un corps identique à l'éther allyliodhydrique, en partant du propylène, sont demeurés infructueux. Cependant nous sommes convaincus que cette métamorphose finira par être réalisée, car nos expériences sur la tribromhydrine, et surtout la transformation en propylène de la trichlorhydrine et de l'éther allyliodhydrique, tous deux dérivés de la glycérine, rendent extrêmement probable la transformation réciproque.

Quoi qu'il en soit, les remarques qui précèdent mettent dans tout son jour l'une des principales difficultés des questions de synthèse; elle réside précisément dans ces délicates relations d'isomérie souvent méconnues par les théories qui n'envisagent les corps qu'à travers leur formule et pensent y trouver tout le secret de leur constitution.

2. Au point de vue des relations d'isomérie que nous venons de signaler, il nous a paru intéressant d'examiner comparativement l'action du sodium et celle des agents réducteurs sur la trichlorhydrine et sur les deux isomères de la tribromhydrine.

La trichlorhydrine, chauffée avec du sodium, perd son chlore et produit de l'allyle :



$$C^6 H^5 Cl^3 + 3 Na = C^6 H^5 + 3 Na Cl.$$

On reconnaît l'allyle aux caractères suivants : point d'ébullition, odeur et propriétés organoleptiques, origine, combinaison directe avec l'iode et formation d'un iodure cristallisé caractéristique.

L'isotribromhydrine s'attaque aisément par le sodium; mais il est fort difficile d'enlever la totalité du brome; cependant, après des traitements réitérés, nous avons fini par obtenir, entre autres produits, une petite quantité d'allyle. Ce caractère rapproche donc encore l'isotribromhydrine de la trichlorhydrine :



$$C^6 H^5 Br^3 + 3 Na = C^6 H^5 + 3 Na Br.$$

Au contraire, le bromure de propylène bromé, attaqué par le sodium, a fourni, non de l'allyle, mais du propylène bibromé, $C^6 H^4 Br^2$ (1); ceci s'accorde avec les différences que nous avons signalées entre les réactions de ce bromure et celles des composés isomères.

3. Tandis que la trichlorhydrine, l'isotribromhydrine et le bromure de propylène bromé se distinguent les uns des autres par l'action des sels d'argent et par celle du sodium, ces trois corps, traités par les agents de substitution inverse, donnent naissance aux mêmes produits. En effet, chauffés à 275 degrés avec de l'eau, de l'iodure de potassium et du cuivre, tous trois produisent du propylène, $C^6 H^6$, et de l'hydrure de propyle, $C^6 H^8$.

Le propylène forme donc le lien commun de tous ces composés, conformément aux relations que nous avons établies, il y a trois ans, entre ce carbure d'hydrogène et la glycérine.

4. Si l'on compare les quatre nouveaux composés glycériques dont nous venons de signaler l'existence aux combinaisons déjà connues que la glycérine forme avec les hydracides, on est conduit à faire sur les propriétés physiques et chimiques de tous ces composés certaines remarques qui ne sont pas sans intérêt.

En effet, les principales chlorhydrines et bromhydrines déjà décrites (monochlorhydrine, dichlorhydrine, épichlorhydrine, monobromhydrine, épibromhydrine, dibromhydrine, tribromhydrine), régénèrent assez facilement la glycérine sous l'influence des alcalis, et présentent à l'observation des points d'ébullition tels, qu'on peut les déduire approximativement les uns des autres, et de celui de la glycérine, par des relations analogues à celles qui relient les éthers chlorhydrique et bromhydrique à l'alcool. (Voir

---

(1) Le corps neutre obtenu bout vers 120 degrés, et renferme Br = 80,2.

Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XLVIII, pages 324, 326, 328.)

Or les nouveaux composés glycériques, la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$, volatile vers 155 degrés; la bromhydrodichlorhydrine, $C^6H^5Cl^2Br$, volatile vers 176 degrés, c'est-à-dire 21 degrés plus haut, et la chlorhydrodibromhydrine, $C^6H^5Br^2Cl$, volatile vers 200 degrés, c'est-à-dire 24 degrés plus haut, présentent entre leurs points d'ébullition respectifs des relations analogues à celles qui existent par exemple entre la dichlorhydrine, $C^6H^6Cl^2O^2$, volatile vers 178 degrés, et la dibromhydrine, $C^6H^6Br^2O^2$, volatile vers 217 degrés, c'est-à-dire à $49° = 2 . 24°,5$ plus haut.

Mais des relations du même ordre ne se vérifient plus si l'on compare ces nouveaux composés soit à la glycérine, soit aux composés anciens. La bromhydrodichlorhydrine, $C^6H^5Cl^2Br$, par exemple, volatile vers 176 degrés, possède à peu près le même point d'ébullition que la tribromhydrine, $C^6H^5Br^3$, volatile vers 180 degrés. Or la présence de 2 équivalents de chlore dans la première susbtance au lieu de 2 équivalents de brome dans la seconde, aurait dû augmenter notablement la volatilité de la bromhydrodichlorhydrine. Aussi encore la chlorhydrodibromhydrine, $C^6H^5Br^2Cl$, bout vers 200 degrés, c'est-à-dire 20 degrés environ au-dessus de la tribromhydrine, $C^6H^5Br^3$, tandis que le contraire eût été plus probable. Bref, les points d'ébullition des quatre nouveaux composés sont situés 30 à 40 degrés plus haut que les points calculés au moyen des analogies ordinaires.

A ces anomalies physiques correspond une différence notable dans les propriétés chimiques. Les quatre nouveaux composés sont vraiment neutres, beaucoup plus stables vis-à-vis des alcalis, et beaucoup plus difficiles à transformer en glycérine que les combinaisons déjà connues.

Les combinaisons de la glycérine avec les hydracides

semblent donc appartenir à deux catégories différentes : les termes de l'une, analogues entre eux, s'écartent à certains égards des termes de l'autre et présentent un état moléculaire un peu différent, comme l'atteste la diversité de leurs propriétés physiques et de leurs réactions. A ce point de vue, l'isotribromhydrine doit encore être rapprochée des quatre nouvelles combinaisons glycériques ; car sa stabilité, ses réactions, aussi bien que son point d'ébullition (1), s'accordent suffisamment avec les propriétés de ces corps, et notamment avec celles de la chlorhydrodibromhydrine.

Les deux tribromhydrines isomères paraissent donc correspondre respectivement aux deux catégories formées par les combinaisons de la glycérine avec les hydracides.

Leur existence n'est pas sans analogue dans la série des éthers : on sait, en effet, qu'il existe deux variétés de sulfovinates isomères, les uns stables, les autres instables à la température de 100 degrés, mais tous également propres à régénérer les éthers et l'alcool lui-même.

III. — *Sur la constitution des combinaisons de la glycérine avec les hydracides.*

Après avoir exposé les propriétés des nouvelles combinaisons chlorhydriques et bromhydriques que nous avons découvertes, nous croyons utile de donner ici le tableau complet des combinaisons aujourd'hui connues entre la glycérine et les hydracides, et de développer quelques-unes des conséquences théoriques qui nous paraissent résulter de l'existence et de la comparaison de ces divers composés :

---

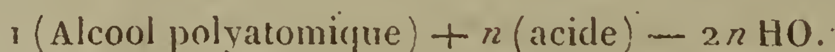
(1) Situé à 17 degrés au-dessus de celui de la chlorhydrodibromhydrine, au lieu de lui être inférieur, comme l'est celui de la tribromhydrine.

I.	Monochlorhydrine	$C^6 H^7 Cl O^4 = C^6 H^8 O^6 + HCl - 2 HO$,
	Monobromhydrine	$C^6 H^7 Br O^4 = C^6 H^8 O^6 + HBr - 2 HO$,
	Dichlorhydrine	$C^6 H^6 Cl^2 O^2 = C^6 H^8 O^6 + 2 HCl - 4 HO$,
	Dibromhydrine	$C^6 H^6 Br^2 O^2 = C^6 H^8 O^6 + 2 HBr - 4 HO$,
	Trichlorhydrine	$C^6 H^5 Cl^3 = C^6 H^8 O^6 + 3 HCl - 6 HO$,
	Tribromhydrine	$C^6 H^5 Br^3 = C^6 H^8 O^6 + 3 HBr - 6 HO$,
	Isotribromhydrine	$C^6 H^5 Br^3 = C^6 H^8 O^6 + 3 HBr - 6 HO$,
	Bromhydrodichlorhydrine	$C^6 H^5 Cl^2 Br = C^6 H^8 O^6 + 2 HCl + HBr - 6 HO$,
	Chlorhydrodibromhydrine	$C^6 H^5 Br^2 Cl = C^6 H^8 O^6 + 2 HBr + HCl - 6 HO$.
II.	Epichlorhydrine	$C^6 H^5 Cl O^2 = C^6 H^8 O^6 + HCl - 4 HO$,
	Epibromhydrine	$C^6 H^5 Br O^2 = C^6 H^8 O^6 + HBr - 4 HO$,
	Epidichlorhydrine	$C^6 H^4 Cl^2 = C^6 H^8 O^6 + 2 HCl - 6 HO$.
III.	Hémibromhydrine	$C^{10} H^9 Br O^4 = 2 C^6 H^8 O^6 + HBr - 8 HO$,
	Iodhydrine	$C^{10} H^{11} IO^6 = 2 C^6 H^8 O^6 + HI - 6 HO$,
	Bromhydrine hexaglycérique	$C^{36} H^{27} Br O^{14} = 6 C^6 H^8 O^6 + HBr - 22 HO$,
	Bromhydrines diverses.	
	Acide glycérichlorhydrique?	

Les combinaisons indiquées dans ce tableau ont été partagées en trois groupes, dont chacun donne lieu à diverses remarques.

1. Le premier groupe renferme les combinaisons formées suivant les rapports les plus généraux et les plus réguliers entre la glycérine et les acides chlorhydrique et bromhydrique. Ces combinaisons sont au nombre de neuf. Si l'on y joint une dixième, qu'il serait sans doute facile de préparer, la bromhydrochlorhydrine, $C^6 H^6 Cl Br O^2$, on aura sous les yeux le tableau complet des combinaisons formées suivant la loi la plus simple entre la glycérine et deux acides différents. Pour mieux apprécier toute la variété de ces combinaisons, il suffit de se rappeler que l'alcool ordinaire ne forme avec deux acides que deux combinaisons; ainsi, par exemple, à l'ensemble des dix composés précédents ne correspondent que deux composés alcooliques : un seul éther chlorhydrique et un seul éther bromhydrique.

L'existence et la formule de ces dix combinaisons peuvent se déduire du caractère triatomique de la glycérine et d'une loi commune de formation en vertu de laquelle pour chaque équivalent d'acide fixé s'éliminent 2 équivalents d'eau :



$$1\,(\text{Alcool polyatomique}) + n\,(\text{acide}) - 2n\,\text{HO}.$$

Mais les combinaisons dont cette formule représente et prévoit l'existence ne sont pas les seules ; il en existe d'autres dont la formation, quoique moins régulière, n'offre pas un moindre intérêt.

2. En effet, les composés qui forment le second groupe (épichlorhydrine, épibromhydrine, épidichlorhydrine) présentent entre leurs éléments un rapport tel, que, pour chaque équivalent d'acide fixé, la proportion d'eau éliminée est supérieure à 2 équivalents.

Nous avons déjà dit que l'on peut rapprocher ces der-

niers corps des termes qui leur correspondent dans les séries principales, et qui n'en diffèrent que par une proportion d'acide plus considérable. Ainsi, l'épichlorhydrine peut être rattachée à la dichlorhydrine :



$$C^6H^6Cl^2O^2 = C^6H^5ClO^2 + HCl,$$

et l'épidichlorhydrine à la trichlorhydrine :



$$C^6H^5Cl^3 = C^6H^4Cl^2 + HCl.$$

Ces rapports sont, jusqu'à un certain point, semblables à ceux qui rattachent l'éthylène monochloré (chlorure d'aldéhydène, ou éther acétylchlorhydrique), C^4H^3Cl, au chlorure d'éthylène (liqueur des Hollandais ou glycol dichlorhydrique) :

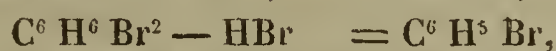


$$C^4H^4Cl^2 = C^4H^3Cl + HCl.$$

Des rapports analogues existent (1) entre l'iodure et le bromure de propylène (propylglycol diiodhydrique et dibromhydrique) d'une part, et les éthers allyliodhydrique et allylbromhydrique de l'autre :



$$C^6H^6I^2 - HI = C^6H^5I,$$

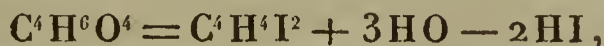


$$C^6H^6Br^2 - HBr = C^6H^5Br,$$



$$C^6H^6Br^2O^2 - HBr = C^6H^5BrO^2 \text{ (épibromhydrine).}$$

Ainsi s'explique comment l'iodure d'éthylène (glycol diiodhydrique) peut à volonté fournir, soit du glycol diatomique,



$$C^4H^6O^4 = C^4H^4I^2 + 3HO - 2HI,$$

soit de l'éthylène iodé (éther acétyliodhydrique) monoatomique,



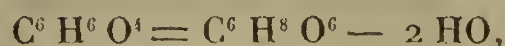
$$C^4H^3I = C^4H^4I^2 - HI.$$

On retrouverait la loi de symétrie ordinaire si l'on pouvait regarder l'épichlorhydrine et les composés analogues

---

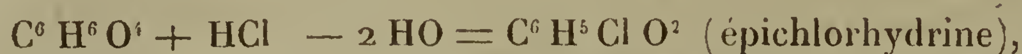
(1) Nous avions signalé tous ces rapprochements dans un Mémoire publié il y a deux ans (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVIII, pages 301 et 302) (1856).

comme les dérivés d'une substance particulière, $C^6 H^6 O^4$:

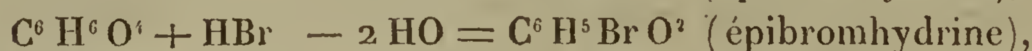


$$C^6 H^6 O^4 = C^6 H^8 O^6 - 2 HO,$$

laquelle ne différerait de la glycérine triatomique que par 2 équivalents d'eau, et jouerait elle-même le rôle d'un alcool diatomique :



$$C^6 H^6 O^4 + HCl - 2 HO = C^6 H^5 Cl O^2 \text{ (épichlorhydrine)},$$

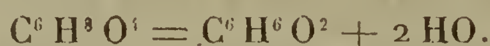


$$C^6 H^6 O^4 + HBr - 2 HO = C^6 H^5 Br O^2 \text{ (épibromhydrine)},$$



$$C^6 H^6 O^4 + 2 HCl - 4 HO = C^6 H^4 Cl^2 \text{ (épidichlorhydrine)}.$$

C'est au même titre que nous avons rapproché, dans le Mémoire cité plus haut, l'alcool allylique, $C^6 H^6 O^2$, et ses éthers monoatomiques, du propylglycol, $C^6 H^8 O^4$, et de ses éthers biatomiques :



$$C^6 H^8 O^4 = C^6 H^6 O^2 + 2 HO.$$

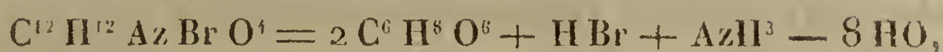
Mais ce rapprochement ne se vérifie que d'une manière incomplète : en effet, l'épichlorhydrine et les deux composés analogues, sous l'influence des alcalis ou de l'oxyde d'argent, régénèrent, non le composé, $C^6 H^6 O^4$, mais la glycérine elle-même, $C^6 H^8 O^6$, c'est-à-dire qu'ils fixent de nouveau le nombre d'équivalents d'eau éliminé au moment de leur formation : relation importante et caractéristique, qui force d'admettre entre ces composés et la glycérine les mêmes relations de préexistence qui caractérisent les corps gras proprement dits vis-à-vis de cette même glycérine.

3. Des remarques semblables s'appliquent aux trois composés définis compris dans le troisième groupe du tableau précédent. En effet, ces trois composés (hémibromhydrine, iodhydrine, bromhydrine hexaglycérique) produits par l'union de plusieurs équivalents de la substance alcoolique avec un seul équivalent d'hydracide, n'ont aucun analogue connu parmi les combinaisons que forment les alcools monoatomiques. Ce ne sont point, d'ailleurs, les seules combinaisons glycériques renfermant plus de 1 équi-

valent de glycérine dans leur formule : en effet, à côté des deux composés formés par 2 équivalents de glycérine :

Hémibromhydrine. $C^{12}H^{9}BrO^{4}$,
Iodhydrine. . . . . . $C^{12}H^{11}IO^{6}$,

viennent se placer l'hémibromhydramide,



$$C^{12}H^{12}AzBrO^{4} = 2C^{6}H^{8}O^{6} + HBr + AzH^{3} - 8HO,$$

le diépibromhydrophosphorile,



$$C^{12}H^{9}Br^{2}P = 2C^{6}H^{8}O^{6} + 2HBr + PH^{3} - 12HO,$$

substances dont nous avons défini ailleurs l'existence et la formation;

Et un sel de platine contenu dans les eaux mères du chloroplatinate de glycérammine, et renfermant 12 équivalents de carbone pour 1 équivalent de platine.

La variété de ces combinaisons est analogue, jusqu'à un certain point, à celles des composés formés par les oxydes faibles avec les acides, et elle paraît jouer un rôle essentiel dans l'explication des rapports si variés d'après lesquels les sucres interviennent dans la formation d'un grand nombre de composés naturels complexes, du même ordre que les combinaisons glycériques.

Enfin, l'existence des combinaisons comprises dans le deuxième et dans le troisième groupe du tableau précédent montre combien serait inexacte et incomplète toute théorie qui s'appuierait exclusivement sur les composés formés suivant les rapports les plus généraux compris dans le premier groupe, car elle conduirait à rejeter systématiquement toutes les autres, loin d'en prévoir l'existence et les conditions de formation.

La seule explication générale et compatible avec tous les phénomènes est d'une extrême simplicité : elle repose sur ce fait, que tous les composés glycériques sont formés par l'union de la glycérine et des acides avec séparation d'eau ;

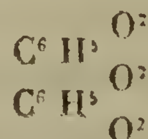
en fixant de nouveau l'eau éliminée au moment de leur formation, ils reproduisent la glycérine et les acides générateurs.

4. Pour compléter le développement des inductions de nature diverse auxquelles donne naissance l'étude des combinaisons de la glycérine avec les hydracides, il nous reste à parler d'un système symbolique particulier proposé dans ces derniers temps. Nous avons constamment déduit les formules des composés glycériques de celle de la glycérine envisagée comme un alcool triatomique, à l'aide d'équations simples qui suffisent à exprimer toutes les circonstances de leur formation et de leur décomposition, tandis que ce système les attache à un groupement, $C^6 H^5$, envisagé comme le radical triatomique de ces combinaisons. Ce groupement présente la même composition que l'allyle, carbure d'hydrogène découvert par nous il y a deux années.

Dans cet ordre de formules inventées après coup et destinées à représenter sous une autre forme les réactions et les idées générales que nous avions développées d'une manière plus directe, la glycérine, $C^6 H^8 O^6$, devient un trihydrate de tritoxyde d'allyle représenté par l'écriture suivante :

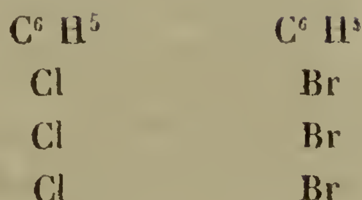


l'éther glycérique, $C^6 H^5 O^3$, devient un composé « dans lequel les 3 équivalents d'hydrogène basique que renferme » la glycérine sont remplacés par le groupe $C^6 H^5$, qui est » lui-même tribasique » :



La trichlorhydrine, $C^6 H^5 Cl^3 = C^6 H^8 O^6 + 3 HCl - 6HO$, devient un trichlorure d'allyle, la tribromhydrine, $C^6 H^5 Br^3$,

un tribromure d'allyle :



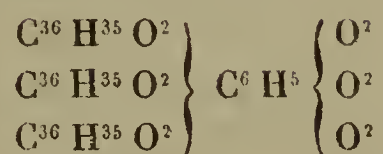
$$\begin{array}{cc} C^6H^5 & C^6H^5 \\ Cl & Br \\ Cl & Br \\ Cl & Br \end{array}$$

La tristéarine,



$$C^{114}H^{110}O^{12} = 3\,C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6 - 6\,HO,$$

se représente par la formule :



$$\left.\begin{array}{l} C^{36}H^{35}O^2 \\ C^{36}H^{35}O^2 \\ C^{36}H^{35}O^2 \end{array}\right\} C^6H^5 \left\{\begin{array}{l} O^2 \\ O^2 \\ O^2 \end{array}\right.$$

Ce langage n'est évidemment pas autre chose qu'une traduction pure et simple de la théorie des alcools triatomiques, déduite des mêmes analogies générales, sans y ajouter aucune idée essentielle. Il représente dans la plupart des cas les mêmes faits et les mêmes prévisions ; mais il nous paraît substituer d'ordinaire à l'expression simple et directe des phénomènes une représentation confuse et détournée, entachée d'hypothèses inutiles, contradictoire avec les réactions de l'allyle lui-même, insuffisante d'ailleurs pour représenter les relations d'isomérie et même l'invariabilité des rapports numériques entre les poids des éléments simples qui constituent les combinaisons glycériques. C'est ce que nous allons développer.

Les contradictions qui existent entre le langage précédent et les réactions réelles des composés glycériques se manifestent tout d'abord si l'on compare les propriétés du groupement C^6H^5, radical prétendu des combinaisons glycériques, avec les propriétés réelles de l'allyle telles que nous les avons déterminées par l'expérience (1). En effet, si

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVIII, pages 296, 299 et 300 ; présent Mémoire, page 443.

l'allyle joue le rôle d'un corps simple, d'un radical triatomique, dans les combinaisons chlorées, iodées, bromées dont la décomposition peut lui donner naissance, il doit nécessairement régénérer les mêmes combinaisons, et surtout les combinaisons dérivées de la glycérine, lorsqu'il s'unit directement avec le chlore, avec l'iode, avec le brome.

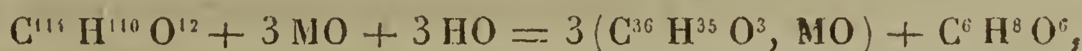
Or nous avons démontré que l'allyle, C^6H^5, prend naissance aux dépens de composés très-divers, par exemple lorsqu'on enlève à l'aide du sodium, le chlore de la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$, le brome de l'isotribromhydrine, $C^6H^5Br^3$, et du bromure d'allyle, $C^6H^5Br^2$, enfin l'iode de l'éther allyliodhydrique, C^6H^5I. Mais parmi les trois catégories de combinaisons dont ces corps représentent les types, une seule peut être régénérée par l'action directe de l'allyle sur les corps haloïdes : l'iode et le brome employés vis-à-vis de l'allyle en proportions diverses ne reproduisent ni les éthers allylbromhydrique, C^6H^5Br, et allyliodhydrique, C^6H^5I (protobromure et protoiodure d'allyle hypothétiques), ni la tribromhydrine, $C^6H^5Br^3$, ou l'un de ses isomères (tribromures d'allyle hypothétiques), mais des substances toutes différentes, les composés $C^6H^5Br^2$, $C^6H^5I^2$. Ce sont donc là les seules combinaisons qu'il est permis de désigner sous le nom de bromure d'allyle et d'iodure d'allyle, les seules pour lesquelles la synthèse coïncide avec l'analyse et vienne en démontrer les résultats, les seules enfin dans lesquelles il est légitime d'admettre la préexistence de l'allyle. Or ces substances n'appartiennent pas à la série des combinaisons glycériques.

Pour échapper à ces difficultés, on peut envisager le prétendu radical, C^6H^5, comme destiné à exprimer, non plus la constitution réelle des combinaisons glycériques, mais leur constitution symbolique, c'est-à-dire un simple rapport numérique entre le carbone et l'hydrogène qui entrent dans leur composition. Mais on s'expose ainsi à tous

les inconvénients d'un langage figuré et mal défini, et on est sans cesse porté à confondre l'interprétation symbolique et incomplète des phénomènes avec leur interprétation réelle et expérimentale. Du reste, il est facile de montrer que l'on introduit par là dans l'explication des faits un détour inutile : loin d'en simplifier l'expression, on la complique et on l'obscurcit.

C'est ce qui devient évident par la comparaison des symboles à l'aide desquels nous avons représenté le phénomène élémentaire de la saponification et de ceux qui ont été récemment proposés pour le même objet.

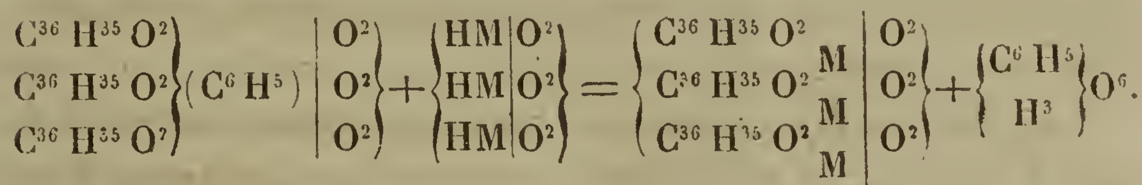
D'après les relations que nous avons établies entre la tristéarine, l'acide stéarique et la glycérine, la saponification par un oxyde basique peut se représenter par l'équation



$$C^{114} H^{110} O^{12} + 3\,MO + 3\,HO = 3\,(C^{36} H^{35} O^{3},\ MO) + C^{6} H^{8} O^{6},$$

c'est-à-dire que 1 équivalent de tristéarine s'unit à 3 équivalents de base et à 3 équivalents d'eau en formant 3 équivalents de stéarate et 1 équivalent de glycérine.

Voici ce que ces relations si simples sont devenues dans ces derniers temps (1) :



$$\left.\begin{matrix} C^{36} H^{35} O^{2} \\ C^{36} H^{35} O^{2} \\ C^{36} H^{35} O^{2} \end{matrix}\right\}(C^{6} H^{5}) \left|\begin{matrix} O^{2} \\ O^{2} \\ O^{2} \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} HM \\ HM \\ HM \end{matrix}\middle|\begin{matrix} O^{2} \\ O^{2} \\ O^{2} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^{36} H^{35} O^{2} \\ C^{36} H^{35} O^{2} \\ C^{36} H^{35} O^{2} \end{matrix}\right. \begin{matrix} M \\ M \\ M \end{matrix} \left|\begin{matrix} O^{2} \\ O^{2} \\ O^{2} \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C^{6} H^{5} \\ H^{3} \end{matrix}\right\} O^{6}.$$

Ce qui signifie que 3 équivalents de $C^{36} H^{35} O^{2}$ (radical hypothétique monoatomique de l'acide stéarique) unis simultanément à 1 équivalent de $C^{6} H^{5}$ (radical hypothétique triatomique de la glycérine), le tout étant combiné à trois fois 2 équivalents d'oxygène pour constituer la tristéarine ;

---

(1) *Comptes rendus*, tome XLV, page 37 (6 juillet 1857).

Réagissent sur trois fois la combinaison de 2 équivalents d'oxygène avec un hydrure métallique (ceci signifie une base hydratée), et forment trois fois la combinaison de $C^{36}H^{35}O^2$ avec le métal employé, unie à 2 équivalents d'oxygène pour constituer un stéarate, plus la combinaison de 1 équivalent de C^6H^5 et de 3 équivalents d'hydrogène, unie à 6 équivalents d'oxygène (ce qui représente la glycérine).

Ajoutons que ces deux systèmes d'écriture et de langage représentent exactement le même phénomène.

Tous les faits relatifs à l'histoire des corps gras et de la glycérine peuvent être exprimés, soit avec la même netteté dans le langage que nous avons constamment employé pour exposer les résultats de nos recherches, soit avec la même confusion de symboles et d'hypothèses, dans le langage forgé postérieurement et dont nous rappelons ici les applications.

Sans insister davantage sur ces complications nouvelles nées de conventions superflues, il est utile de montrer encore que de telles conventions, loin de conduire à une expression plus complète des phénomènes, ne suffisent même pas pour les représenter tous et obligent à confondre sous des dénominations identiques les divers composés isomères dont nous avons parlé plus haut.

En effet, nous avons montré que ces conventions conduisent à désigner la trichlorhydrine sous le nom de trichlorure d'allyle et la tribromhydrine sous le nom de tribromure d'allyle. L'isotribromhydrine a été également désignée, conformément à la logique de ce langage, sous le nom de tribromure d'allyle; mais alors ce nouveau composé ne peut plus être distingué de la tribromhydrine ni par son nom, ni par sa formule, ni par la constitution théorique que ce nom et cette formule ont la prétention de représenter; les relations d'isomérie qui existent entre ces deux corps de-

meurent inexpliquées. Cette confusion s'étend également au troisième isomère, le bromure de propylène bromé. On sait, en effet, que ce composé s'obtient en combinant le brome avec le propylène bromé; or les relations numériques qui existent entre le carbone et l'hydrogène du propylène bromé, $C^6 H^5 Br$, ont conduit à regarder ce corps comme une combinaison de brome et d'allyle à équivalents égaux, $C^6 H^5 + Br$, et à le désigner sous le nom de *bromure d'allyle*. Mais on combine ce protobromure d'allyle, $C^6 H^5 Br$, avec deux nouveaux équivalents de brome, Br^2, on obtient nécessairement un tribromure d'allyle, $C^6 H^5 Br^3$, au même titre que le bibromure de cuivre résulte de l'union du brome avec le protobromure de cuivre.

Ainsi, d'après les règles de ce langage prétendu rationnel, les trois composés isomères, tribromhydrine, isotribromhydrine et bromure de propylène bromé, seront nécessairement désignés par une seule et même dénomination; cette confusion résulte du nombre insuffisant de données que ce système symbolique fait concourir à l'interprétation et à la prévision des phénomènes.

Cette insuffisance ressort plus nettement encore des considérations suivantes : Pour être autorisé à représenter les composés glycériques au moyen d'un radical, $C^6 H^5$, il faut que ce radical puisse exprimer toutes les combinaisons formées par l'union d'un acide et de la glycérine avec élimination d'eau et susceptibles de reproduire l'acide et la glycérine générateurs en fixant les éléments de l'eau.

Or il existe quatre combinaisons entre la glycérine et d'autres substances dans lesquelles la proportion d'hydrogène est trop faible pour permettre de les représenter au moyen du radical $C^6 H^5$. Ce sont les suivantes :

		Rapport C:H
Epidichlorhydrine.........	$C^6 H^4 Cl^2 = C^6 H^8 O^6 + 2 H Cl - 6 HO$	6 : 4
Hémibromhydrine.........	$C^{12} H^9 Br O^4 = 2 C^6 H^8 O^6 + H Br - 8 HO$	6 : 4,5
Bromhydrine hexaglycérique	$C^{36} H^{27} Br O^{14} = 6 C^6 H^8 O^6 + H Br - 22 HO$......	6 : 4,5
Phosphorile...............	$C^{12} H^9 Br^2 P = 2 C^6 H^8 O^6 + 2 H Br + P H^3 - 12 HO$	6 : 4,5

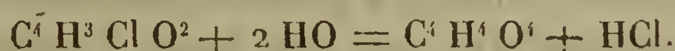
La régénération de la glycérine au moyen des deux premières combinaisons a été établie par l'expérience. D'ailleurs aucune propriété, aucune relation n'autorise à isoler ces deux combinaisons des autres chlorhydrines et à leur attribuer une constitution distincte. De leur existence paraît donc résulter une contradiction décisive contre l'emploi du radical C^6H^5 dans les formules destinées à représenter les combinaisons glycériques.

S'il nous a paru nécessaire de discuter avec quelques détails le symbolisme nouveau proposé pour représenter les faits que nous avons découverts, et de montrer que, loin de simplifier l'exposition des phénomènes, il la rend moins correcte et plus compliquée, ce n'est pas que nous attachions une importance essentielle à de telles discussions, car elles ne touchent point aux idées fondamentales de la science. On a trop souvent désigné en chimie organique sous le nom de systèmes nouveaux, de théories nouvelles, des variations individuelles et peu importantes dans les symboles destinés à représenter les mêmes faits, les mêmes analogies, les mêmes généralisations que l'on avait exprimées jusque-là sous des formes de langage à peine différentes et acceptées de tout le monde. Les conséquences logiques d'une idée ne changent point, quelle que soit la langue dans laquelle on la traduit. Ce que l'on doit chercher surtout dans la représentation d'une idée, ce n'est pas à la particulariser par des symboles individuels, mais il faut au contraire lui donner l'expression la plus générale, la plus abstraite possible et la plus dégagée d'hypothèses, afin que ses conséquences et ses rapports d'analogie avec l'ensemble des phénomènes connus apparaissent dans toute leur simplicité.

IV. — *Composés complexes formés par l'union de la glycérine avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique.*

Après divers essais pour former des composés complexes par l'union successive de deux et de trois acides distincts sur la glycérine, nous avons été conduits, pour éviter la formation de mélanges trop compliqués, à faire agir ces acides sur la glycérine simultanément et à l'état naissant. On produit les acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique en proportions équivalentes et aux dépens de la glycérine elle-même, en traitant cette substance par les chlorure et bromure acétiques.

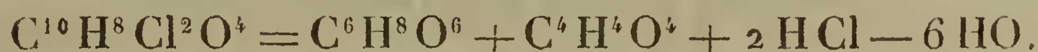
On sait, en effet, que ces corps, traités par l'eau, régénèrent les acides acétique et chlorhydrique ou bromhydrique :



$$C^4 H^3 Cl O^2 + 2 HO = C^4 H^4 O^4 + HCl.$$

Une réaction analogue s'opère aux dépens des éléments de la glycérine. Les produits varient suivant diverses conditions que nous allons exposer.

1. *Acétodichlorhydrine :*



$$C^{10} H^8 Cl^2 O^4 = C^6 H^8 O^6 + C^4 H^4 O^4 + 2 HCl - 6 HO.$$

La réaction du chlorure acétique sur la glycérine, même à froid, est immédiate et extrêmement violente : son produit principal est l'acétodichlorhydrine. En même temps prend naissance une certaine quantité d'acétochlorhydrine. Voici comment on opère :

Dans une cornue tubulée et entourée d'eau froide on verse 250 grammes de glycérine, puis on ajoute, par petites parties, du chlorure acétique jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne donne plus lieu à un dégagement de chaleur : ceci exige l'emploi d'une très-grande quantité de chlorure acétique. Quand la réaction est terminée, on distille et on

recueille séparément ce qui passe depuis 180 degrés jusqu'à 260 degrés environ.

On agite le liquide distillé avec de l'eau, puis avec une solution alcaline. On le fait digérer pendant un jour sur un mélange de chlorure de calcium et de chaux vive ou même de potasse en morceaux, puis on le distille. Les premières portions, les plus abondantes, renferment l'acétodichlorhydrine, volatile vers 205 degrés et que l'on purifie par une série de distillations systématiques.

L'acétodichlorhydrine se forme également lorsqu'on fait passer pendant deux ou trois jours du gaz chlorhydrique dans un mélange formé de volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable et maintenu à 100 degrés. Mais ce procédé est peu avantageux, car il fournit surtout de la dichlorhydrine; c'est même le meilleur moyen pour obtenir la dichlorhydrine en grande quantité.

L'acétodichlorhydrine est une huile limpide, neutre, douée d'une odeur fraîche et éthérée qui rappelle celle de l'éther acétique; elle est peu soluble dans l'eau, bout et distille à 205 degrés sans éprouver de décomposition.

L'analyse de ce corps a fourni :

I. *Echantillon préparé avec le chlorure acétique.*

C.....	35,7
H.....	5,1
Cl....	40,5

II. *Echantillon préparé avec l'acide acétique et l'acide chlorhydrique.*

Cl....	41,6

La formule


$C^{10}H^{8}Cl^{2}O^{4}$

exige :

C.....	35,1
H.....	4,7
Cl....	41,5

L'acétodichlorhydrine est isomère avec l'acide valérique bichloré, avec l'éther méthylbutyrique bichloré, etc.

Traitée à 100 degrés par une solution aqueuse de baryte, elle se décompose avec régénération de glycérine et d'acides chlorhydrique et acétique. Mélangée à froid avec de l'alcool absolu et de l'acide chlorhydrique, elle forme de l'éther acétique.

2. *Acétochlorhydrine :*

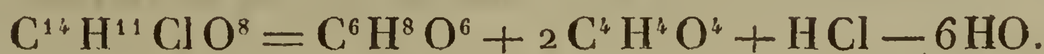


$$C^{10}H^{9}ClO^{6} = C^{6}H^{8}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{4} + HCl - 4HO.$$

En même temps que l'acétodichlorhydrine on obtient l'acétochlorhydrine. C'est un composé neutre, liquide, incolore, doué d'une odeur analogue au précédent, mais plus faible. Il est volatil aux environs de 250 degrés. Ce corps est beaucoup moins abondant que le précédent.

Son analyse a fourni Cl = 24,0. La formule exige Cl = 23,3.

3. *Diacétochlorhydrine :*



$$C^{14}H^{11}ClO^{8} = C^{6}H^{8}O^{6} + 2C^{4}H^{4}O^{4} + HCl - 6HO.$$

Elle se produit lorsque l'on fait réagir le chlorure acétique sur un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable. On distille le produit de la réaction et on recueille séparément les produits volatils entre 230 et 260 degrés, puis on les soumet à une série de distillations fractionnées. On finit ainsi par isoler la diacétochlorhydrine. C'est un composé neutre, liquide, doué d'une odeur faible. Il est volatil vers 245 degrés. Il est difficile de l'obtenir entièrement exempt de triacétine : aussi les analyses de ce corps ont-ils fourni des nombres un peu faibles pour le chlore, un peu forts pour le carbone, sans toutefois s'écarter notablement de la formule que nous proposons.

Le bromure acétique et la glycérine ont donné naissance

à des composés analogues aux précédents, et que nous n'avons pas cru utile d'étudier avec détails. Mais nous nous sommes attachés à l'examen du composé formé par l'union simultanée des trois acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique avec la glycérine.

4. *Acétochlorhydrobromhydrine :*



$$C^{10}H^{8}ClBrO^{4} = C^{6}H^{8}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{4} + HCl + HBr - 6HO.$$

Ce corps s'obtient en traitant la glycérine par un mélange à équivalents égaux de chlorure acétique et de bromure acétique.

On opère exactement comme dans la préparation de l'acétodichlorhydrine et on purifie de la même manière.

L'acétochlorhydrobromhydrine est un liquide neutre, limpide et incolore, mais se colorant très-faiblement sous l'influence de la lumière. Il est doué d'une odeur faible qui rappelle à la fois l'éther acétique et le bromure d'éthylène. Ce corps bout vers 228 degrés et distille sans décomposition sensible.

Son analyse a fourni :

C....	27,5
H....	3,9
Cl....	16,5
Br....	36,0

La formule



$$C^{10}H^{8}ClBrO^{4}$$

exige :

C....	27,8
H....	3,7
Cl....	16,5
Br....	37,0

Ce corps est isomère avec l'acide valérique chlorobromé, avec l'éther méthylbutyrique chlorobromé, etc.

C'est le premier composé défini dans lequel trois acides distincts se trouvent combinés à la fois avec un seul équivalent de glycérine.

D'après les faits précédents et d'après ceux que nous avons déjà publiés, les trois acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique peuvent, en s'unissant à 1 équivalent de glycérine, donner naissance au moins à dix-neuf combinaisons neutres distinctes dont voici la liste :

Monochlorhydrine. . . . . $C^6 H^7 Cl O^4 = C^6 H^8 O^6 + HCl - 2 HO$,

Monobromhydrine. . . . . $C^6 H^7 Br O^4 = C^6 H^8 O^6 + HBr - 2 HO$,

Monacétine. . . . . $C^{10} H^{10} O^8 = C^6 H^8 O^6 + C^4 H^4 O^4 - 2 HO$,

Dichlorhydrine. . . . . $C^6 H^6 Cl^2 O^2 = C^6 H^8 O^6 + 2 HCl - 4 HO$,

Dibromhydrine. . . . . $C^6 H^6 Br^2 O^2 = C^6 H^8 O^6 + 2 HBr - 4 HO$,

* Chlorhydrobromhydrine. . . . . $C^6 H^6 Cl Br O^2 = C^6 H^8 O^6 + HCl + HBr - 4 HO$,

Diacétine. . . . . $C^{14} H^{12} O^{10} = C^6 H^8 O^6 + 2 C^4 H^4 O^4 - 4 HO$,

Acétochlorhydrine. . . . . $C^{10} H^9 Cl O^6 = C^6 H^8 O^6 + C^4 H^4 O^4 + HCl - 4 HO$,

* Acétobromhydrine. . . . . $C^{10} H^9 Br O^6 = C^6 H^8 O^6 + C^4 H^4 O^4 + HBr - 4 HO$,

Trichlorhydrine. . . . . $C^6 H^5 Cl^3 = C^6 H^8 O^6 + 3 HCl - 6 HO$,

Tribromhydrine. . . . . $C^6 H^5 Br^3 = C^6 H^8 O^6 + 3 HBr - 6 HO$,

Bromhydrodichlorhydrine. . . . . $C^6 H^5 Cl^2 Br = C^6 H^8 O^6 + 2 HCl + HBr - 6 HO$,

Chlorhydrodibromhydrine. . . . . $C^6 H^5 Br^2 Cl = C^6 H^8 O^6 + 2 HBr + HCl - 6 HO$,

Triacétine. . . . . $C^{18} H^{14} O^{12} = C^6 H^8 O^6 + 3 C^4 H^4 O^4 - 6 HO$,

Diacétochlorhydrine. . . . . $C^{14} H^{11} Cl O^6 = C^6 H^8 O^6 + 2 C^4 H^4 O^4 + HCl - 6 HO$,

* Diacétobromhydrine. . . . . $C^{14} H^{11} Br O^6 = C^6 H^8 O^6 + 2 C^4 H^4 O^4 + HBr - 6 HO$,

Acétodichlorhydrine. . . . . $C^{10} H^8 Cl^2 O^4 = C^6 H^8 O^6 + C^4 H^4 O^4 + 2 HCl - 6 HO$,

* Acétodibromhydrine. . . . . $C^{10} H^8 Br^2 O^4 = C^6 H^8 O^6 + C^4 H^4 O^4 + 2 HBr - 6 HO$,

Acétochlorhydrobromhydrine. . . . . $C^{10} H^8 Cl Br O^4 = C^6 H^8 O^6 + C^4 H^4 O^4 + HCl + HBr - 6 HO$.

Quinze de ces combinaisons ont été obtenues, et l'existence des quatre autres (1) n'est pas douteuse. C'est le type le plus complet qui ait encore été développé par expérience des combinaisons complexes auxquelles peut donner naissance un alcool triatomique.

Diverses combinaisons du même ordre se produisent toutes les fois que l'on fait agir sur la glycérine deux acides à la fois. C'est ainsi que l'un de nous avait déjà obtenu une acétochlorhydrine par l'action simultanée des acides chlorhydrique et acétique sur la glycérine, une benzochlorhydrine, une valérochlorhydrine, une butyrochlorhydrine, une stéarochlorhydrine, etc. En faisant agir sur la glycérine un mélange d'acides butyrique et sulfurique, nous avons obtenu un composé neutre qui, d'après son analyse et ses réactions, peut être regardé comme un mélange à parties égales de tributyrine et d'une combinaison glycérique formée à la fois par les deux acides butyrique et sulfurique, la *dibutyrosulfurine* :



$$C^{22} H^{19} SO^{12} = C^6 H^8 O^6 + 2\, C^8 H^8 O^4 + SO^4 H - 6\, HO.$$

Ces faits et ces théories confirment et expliquent les résultats obtenus par MM. Pelouze et Gélis dans leurs expériences sur l'action réciproque d'un mélange de glycérine et d'acides butyrique et chlorhydrique ou sulfurique. Les composés formés par ces savants sont les premiers dans lesquels la glycérine ait pu être combinée de nouveau avec un acide gras, l'acide butyrique; mais ils renfermaient simultanément un second acide, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique dont la présence nécessaire dans la combinaison s'explique par les faits qui précèdent.

Ces mêmes combinaisons complexes se retrouvent dans les êtres vivants; en effet, la plupart des graisses et des huiles

(1) Marquées d'un astérisque.

renferment à la fois plusieurs acides gras unis à la glycérine, et lorsqu'on essaye de séparer les principes neutres correspondant à chacun de ces acides, on se trouve fréquemment arrêté par de certaines limites infranchissables, soit que les principes mélangés présentent une affinité réciproque supérieure à celle des dissolvants employés pour les séparer, soit que ces principes forment les uns avec les autres des combinaisons réelles, dans lesquelles un seul équivalent de glycérine se trouve saturé par plusieurs acides simultanément. Par là s'expliquent un grand nombre de faits observés dans l'étude des corps gras naturels, et notamment l'existence, signalée par MM. Pelouze et Boudet, de certains produits complexes définis et cristallisables, lesquels renferment à la fois deux acides gras combinés avec la glycérine.

La constitution de l'acide oléophosphorique, découvert par M. Fremy (1) dans ses recherches sur les matières grasses du cerveau, et retrouvé par M. Gobley dans les matières grasses de l'œuf et du sang (2), paraît également se rattacher aux mêmes points de vue généraux. En effet, ce corps possède la propriété remarquable de se dédoubler en glycérine et en acides phosphorique, oléique et margarique. Suivant les circonstances, la glycérine peut demeurer unie en tout ou en partie, tantôt avec les acides gras, sous forme d'oléine (Fremy) et de margarine, tantôt avec l'acide phosphorique, sous forme d'acide phospho-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome II, page 474 (1841).

(2) *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome IX, pages 5, 81 et 161 (1846); tome XI, page 409, et tome XII, page 5 (1847); tome XVII, page 401, et tome XVIII, page 107 (1850); tome XIX, page 406 (1851); tome XXI, page 241 (1852). D'après M. Fremy, l'acide oléophosphorique, tel qu'il existe dans le cerveau, se trouve saturé par la soude; M. Gobley regarde ce composé, non comme un sel, mais comme une substance neutre retenant de petites quantités de phosphates terreux. L'opinion de M. Fremy paraît la plus probable, parce que la matière visqueuse du cerveau et de l'œuf possède les propriétés et les solubilités d'un savon, et non celles d'un véritable corps gras neutre.

glycérique (Gobley). Ces propriétés générales permettent d'assimiler cet acide phosphoré du cerveau aux combinaisons doubles et triples décrites dans le présent Mémoire, et de le désigner sous le nom d'*acide glycéroléophosphorique* (1). Sa formule véritable ne peut être établie avec certitude, parce que les analyses de ce corps, difficile à purifier, n'ont pas été publiées. Toutefois nous essayerons de montrer provisoirement que l'on peut représenter, à l'aide d'une formule suffisamment exacte et déduite des théories qui précèdent, les divers résultats numériques et autres contenus dans les Mémoires de MM. Fremy et Gobley.

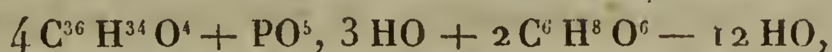
1°. D'après M. Fremy, 100 parties de cet acide renferment de 1,9 à 2,0 de phosphore.

2°. D'après M. Gobley, une certaine quantité de cette matière, en se décomposant, a fourni 7,23 d'acides gras et 1,20 d'acide phosphoglycérique, c'est-à-dire que le rapport de poids entre ces deux genres de substances est celui de 6 : 1. Ce rapport s'accorde suffisamment avec la détermination précédente.

3°. L'acide phosphoglycérique renferme tout l'acide phosphorique contenu dans la combinaison.

4° La matière visqueuse extraite directement et incinérée laisse un charbon acide avec une certaine quantité de phosphate terreux; ceci prouve que dans cette matière le rapport équivalent entre l'acide phosphorique et la base est plus grand que 1 : 3.

Tous ces résultats conduisent à la formule suivante, qui en paraît la conséquence déterminée :



$$4\,C^{36}H^{34}O^{4} + PO^{5},\,3\,HO + 2\,C^{6}H^{8}O^{6} - 12\,HO,$$

laquelle représente une combinaison d'acide oléique, d'acide

(1) Pour simplifier, nous négligerons l'acide margarique dans les considérations qui vont suivre; pour en tenir compte, il suffirait de remplacer la moitié de la dioléine par de la dimargarine dans les formules.

phosphorique et de glycérine. Cette formule peut être rapprochée, soit de la formule de la trioléine, soit de la formule de l'acide phosphorique.

Pour la rapprocher de la trioléine, il suffit de la diviser par 2 :



$$2\,C^{36}H^{34}O^{4} + \tfrac{1}{2}(PO^{5}, 3\,HO) + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO;$$

pour la rapprocher de l'acide phosphorique, on peut écrire :



$$PO^{5}, 3\,HO + 2\,C^{78}H^{72}O^{10} - 4\,HO,$$

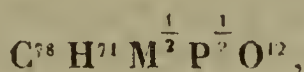
ce qui représente un acide monobasique formé par la combinaison de l'acide phosphorique et de la dioléine.

La première formule correspond à celle de la trioléine, modifiée en raison du caractère tribasique de l'acide phosphorique. En effet, l'un des 3 équivalents de l'acide oléique se trouve remplacé par l'acide phosphorique ; mais ce dernier acide peut jouer tantôt le rôle de 3 équivalents d'un acide monobasique, tantôt le rôle de 2 équivalents, tantôt le rôle de 1 seul équivalent, selon les proportions d'eau éliminées au moment où il entre en combinaison. Dans la formule précédente, 1 équivalent d'acide phosphorique joue le rôle de 2 équivalents d'acide oléique, et comme il perd dès lors 2 équivalents d'eau basique, il communique à la combinaison la propriété de saturer 1 équivalent de base.

On peut exprimer les mêmes relations sous une forme un peu différente, et peut-être plus claire, à l'aide de la dernière formule. L'acide phosphorique est tribasique ; il peut s'unir à 2 équivalents d'un alcool monoatomique, et former un acide monobasique en éliminant 4 équivalents d'eau. Or la dioléine jouit de la propriété de s'unir à 1 équivalent d'un acide quelconque à la manière d'un alcool monoatomique. Dès lors 2 équivalents de dioléine pourront s'unir à 1 équivalent d'acide phosphorique en éliminant 4 équivalents d'eau et constituer un acide mono-

basique ; c'est ce qu'exprime la dernière formule indiquée ci-dessus.

D'après les considérations précédentes, le savon naturel qui constitue la matière visqueuse du cerveau et de l'œuf peut se représenter par les symboles :



$$C^{78}\,H^{71}\,M^{\frac{1}{2}}\,P^{\frac{1}{2}}\,O^{12},$$

ou en nombres entiers :



$$C^{156}\,H^{142}\,MPO^{24} = PO^{5},\ 2\,C^{78}\,H^{71}\,O^{9},\ MO.$$

En vertu de cette formule :

1°. 100 parties de l'acide renferment 2,4 de phosphore ;

2°. Leur décomposition doit fournir 86 parties d'acide gras et 13 parties d'acide phosphoglycérique, poids qui sont entre eux comme 6,5 : 1 ;

3°. L'acide phosphorique et la glycérine sont en proportions telles, que tout l'acide phosphorique peut se retrouver sous forme d'acide phosphoglycérique ;

4°. Un sel de l'acide phosphoré étant incinéré peut produire un mélange de phosphate tribasique et d'acide phosphorique.

Toutes les conditions établies par les expériences de MM. Fremy et Gobley se trouvent donc satisfaites.

Nous n'insisterons pas d'avantage sur ce composé dont l'action de l'acide phosphorique sur la dioléine permettra probablement de réaliser la synthèse ; nous avons seulement voulu montrer que parmi les faits relatifs à l'étude des composés glycériques naturels, il n'en est aucun qui ne puisse s'expliquer par les considérations générales que nous avons développées sur la glycérine envisagée comme un alcool triatomique.

Pour montrer toute la richesse, toute la variété des composés dont cette théorie permet de prévoir l'existence, il suffira de citer les nombres suivants : la glycérine, en s'unissant avec *n* acides à équivalents égaux, forme *n* com-

binaisons neutres; avec 2 équivalents de ces n acides pris un à un ou deux à deux, elle peut former $\frac{n(n+1)}{1.2}$ combinaisons neutres; avec 3 équivalents de ces n acides pris un à un, deux à deux ou trois à trois, elle peut former

$$\frac{n(n+1)(n+2)}{1.2.3}$$

combinaisons neutres. Si l'on admet l'existence de mille acides distincts, nombre certainement inférieur à la réalité, la multitude des composés glycériques du troisième ordre sera donc égale à $\frac{1000.1001.1002}{1.2.3}$, c'est-à-dire à près de deux cents millions.

On voit à quelle variété presque infinie de combinaisons complexes, souvent analogues ou identiques à certaines substances naturelles, on peut donner naissance par l'union d'un petit nombre de composés avec les alcools polyatomiques.

SUR LES CHANGEMENTS CHIMIQUES QUE SUBIT LA FONTE DURANT SA CONVERSION EN FER;

PAR MM. CRACE CALVERT ET R. JOHNSON.

Désirant introduire, s'il était possible, quelque perfectionnement dans la fabrication du fer, nous avons d'abord recherché avec soin les diverses analyses de fer malléable qui ont été publiées, et nous avons remarqué qu'il n'était pas possible d'établir de comparaison entre elles; car les fers et les fontes provenaient de différentes fabrications, et il n'existait aucun détail analytique des changements que subit la fonte durant le puddlage pour sa conversion en fer malléable. Or donc, ne trouvant pas de faits suffisamment

appuyés pour établir la base de nos opérations, nous nous sommes décidés à entreprendre la tâche laborieuse de chercher à remplir cette lacune avec l'espoir que nos recherches contribueraient à éclaicir ce point important de la fabrication du fer, et serviraient peut-être à conduire les hommes pratiques à opérer quelque perfectionnement utile dans l'opération du puddlage, perfectionnement tant désiré par le maître de forge.

Pour examiner entièrement et suivre pas à pas le progrès de la fabrication et les changements que subit la fonte durant sa conversion en fer malléable, nous avons pris, à intervalles très-rapprochés, après la fusion de la fonte dans le fourneau, des échantillons. Les actions chimiques sont clairement indiquées par les différentes apparences que présente la masse à mesure que l'opération progresse. Avant de décrire ces apparences, les changements chimiques et la composition de la masse fondue, nous allons donner avec quelques détails les procédés que nous avons suivis pour déterminer les divers éléments qui existent dans les fontes brutes, et les échantillons pris durant le puddlage.

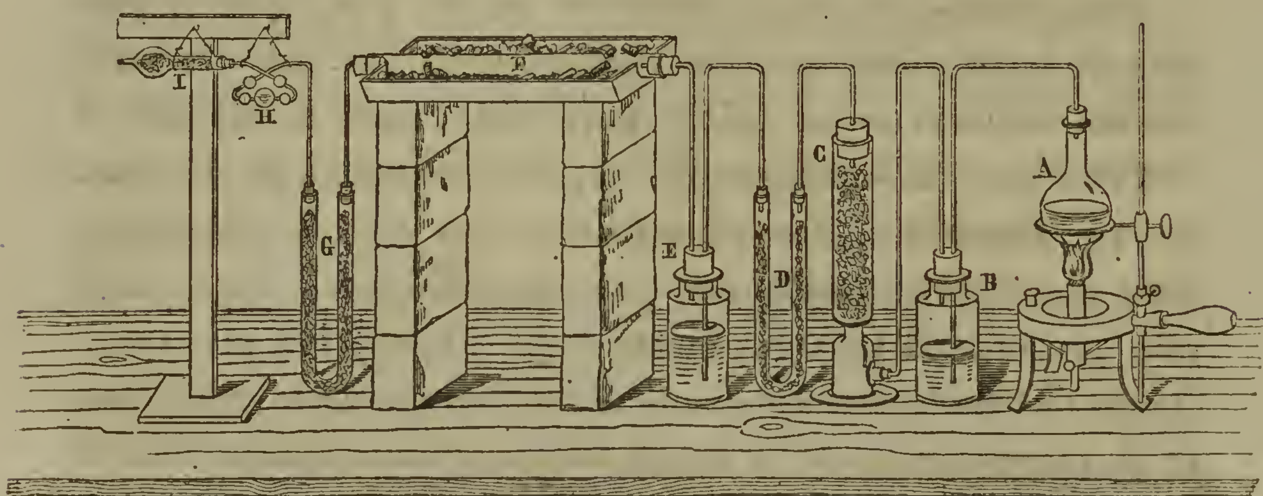
Ces détails nous semblent surtout acquérir de l'importance quand on réfléchit que les substances hétérogènes qui existent dans le fer y sont en très-minime quantité, et que c'est de leur expulsion, ou même de leur diminution presque inappréciable, que dépend la qualité du fer obtenue subséquemment, et que de l'exactitude de nos moyens d'appréciation dépendait la valeur de nos analyses et de nos observations durant les cinq quarts d'heure nécessaires pour l'opération du puddlage.

Fer.

La quantité du fer fut déterminée en dissolvant 1 gramme de fer dans de l'acide chlorhydrique pur, dosant ensuite ce métal par la méthode Marguerite.

Carbone.

Après plusieurs essais infructueux, nous avons trouvé que la meilleure méthode était de réduire le fer en poudre très-fine, soit par pulvérisation, soit au moyen d'une lime, et de brûler le carbone à la chaleur rouge au moyen d'un courant d'oxygène sec et pur. Nous donnons ci-contre le dessin de l'appareil dont nous nous sommes servis.



A, ballon contenant un mélange de chlorate de potasse et d'oxyde de cuivre, qui chauffé doucement donne un courant régulier d'oxygène.

B, bouteille contenant une dissolution concentrée de potasse caustique propre à retenir le chlore ou les composés de ce gaz qui pouvaient se produire.

C, tube rempli de pierre ponce humectée par une dissolution concentrée de potasse caustique employée dans le même but que la bouteille B.

D, tube en U rempli de morceaux de potasse caustique solide employé pour le même objet.

E, bouteille contenant de l'acide sulfurique, afin de retenir l'humidité qui pouvait accompagner le gaz oxygène.

F, tube de porcelaine dans lequel est placée une petite nacelle en porcelaine qui contient du fer pulvérisé.

G, tube rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour retenir l'humidité.

H, tube de Liebig plein d'une dissolution concentrée de potasse caustique propre à déterminer la quantité d'acide carbonique produit par la combinaison de l'oxygène avec le carbone de la fonte.

I, petit tube contenant des fragments de potasse caustique, placé afin de retenir les traces d'acide qui pourraient n'être pas absorbées dans le tube de Liebig.

Pour rendre l'absorption de l'acide carbonique complète, il est urgent de conduire l'opération régulièrement et lentement : aussi environ deux heures sont nécessaires pour brûler le carbone qui existe dans 3 grammes de fonte.

Par la méthode ci-dessus décrite, deux analyses d'un même échantillon ont rarement présenté une différence plus grande que 0,005; en outre, nous avons constamment pris la précaution de dissoudre dans l'acide chlorhydrique l'oxyde de fer obtenu après la combustion, afin d'être sûrs qu'il ne restait pas de fer métallique.

Silicium.

La détermination précise de cet élément présente de grandes difficultés, et c'est seulement après plusieurs essais infructueux que nous avons adopté le procédé suivant, lequel nous a donné des résultats concordants.

On a dissous 5 grammes de fonte dans de l'eau régale contenant un excès d'acide nitrique; le tout fut évaporé à sec, puis calciné dans un creuset de platine avec trois fois son poids d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. La masse obtenue fut dissoute dans de l'eau et chauffée avec de l'eau régale jusqu'à ce que le peroxyde de fer fût entièrement dissous; le tout fut alors évaporé à sec et chauffé avec soin à 200 degrés. La masse calcinée fut traitée par l'acide chlorhydrique faible, et la silice, recueillie sur un filtre, fut lavée avec de l'acide chlorhydrique, diluée jusqu'à ce qu'elle fût parfaitement blanche, finalement séchée et calcinée. Son poids donnait

la quantité de silicium contenu dans la fonte analysée.

Soufre.

En raison de la faible proportion de soufre qui se trouve dans la fonte, la détermination exacte de ce corps exige beaucoup de soin.

Nous avons essayé plusieurs des procédés recommandés, mais dans nos mains ils n'ont donné aucun résultat satisfaisant. Ainsi la méthode qui consiste à doser le soufre par la quantité d'hydrogène sulfuré que donne la fonte ne suffit pas, en ce qu'il est impossible de chasser complétement l'hydrogène sulfuré de la dissolution dans laquelle on le produit. Il en est de même du procédé où l'on recommande de dissoudre la fonte dans l'eau régale, de chasser le grand excès d'acide par l'évaporation, puis d'y ajouter de l'eau et du nitrate de baryte.

La marche que nous avons suivie est celle-ci : 5 grammes du fer analysé furent réduits en poudre et ajoutés par petites portions à de l'eau régale fortement oxydante, composée de 4 parties d'acide nitrique fumant et 1 partie d'acide chlorhydrique. La dissolution fut alors évaporée à consistance de sirop et mêlée avec quatre fois son poids de mélange de carbonates de potasse et de soude. Ce mélange, introduit dans un creuset de platine, fut chauffé au rouge pendant une heure. La masse fondue fut traitée par l'eau et filtrée, afin de séparer l'oxyde de fer. La liqueur fut alors rendue acide par l'acide chlorhydrique, évaporée à sec et chauffée pendant deux heures à 200 degrés. Le résidu fut traité avec de l'eau acidulée par de l'acide acétique, et le tout filtré pour séparer la silice. C'est dans cette liqueur que fut déterminé le soufre, en y ajoutant un léger excès de nitrate de baryte et laissant reposer vingt-quatre heures avant de recueillir le sulfate de baryte.

Phosphore.

La présence du phosphore, comme celle du soufre, étant excessivement nuisible dans la fonte, même quand ces corps s'y trouvent en minime proportion, nous avons déterminé le phosphore avec le plus grand soin.

La méthode que nous avons adoptée est presque semblable à celle décrite pour le soufre, mais avec cette différence que dans la liqueur séparée de la silice nous avons ajouté de l'acide chlorhydrique, puis de l'ammoniaque, et, après avoir attendu quelques heures pour voir s'il se séparait de l'alumine, nous y avons ajouté de l'acide chlorhydrique en excès, du chlorure de calcium, puis encore de l'ammoniaque, et le phosphate de chaux ayant la formule $3\,CaO, PhO^5$, fut recueilli et lavé rapidement avec de l'eau bouillie, desséché et pesé. Nous avons pris la précaution d'employer des liqueurs suffisamment étendues, afin de prévenir la précipitation du sulfate de chaux ; nous avons aussi lavé le précipité rapidement, afin d'empêcher la formation du carbonate de chaux ; enfin nous avons contrôlé nos analyses, en déterminant la chaux dans le phosphate et l'acide phosphorique par le procédé de M. Reynoso.

Aluminium.

Nous n'avons trouvé que des traces d'aluminium dans les fontes que nous avons examinées ; mais lorsqu'elles existaient nous les avons séparées dans le cours des analyses du phosphore.

Manganèse.

Cinq grammes de fonte furent dissous dans de l'eau régale, et le résidu laissé par l'évaporation à sec, fut calciné avec un mélange de carbonate alcalin ; le tout fut traité par de l'eau, et à la liqueur fut ajouté du papier Berzelius, afin

de décomposer le manganèse. La liqueur fut filtrée, et sur le filtre on recueillit les oxydes de fer et de manganèse, qui, lavés, furent redissous dans l'acide chlorhydrique. La liqueur acide, évaporée à sec et calcinée à 200 degrés, afin de séparer la silice, fut traitée par de l'acide chlorhydrique faible, et l'on ajoutait du carbonate de baryte pur et récemment préparé, qui séparait le fer et laissait en dissolution le manganèse. Pour séparer la baryte en excès, un peu de sulfate de soude et d'acide chlorhydrique furent ajoutés, et le sulfate de baryte une fois séparé par la filtration, le manganèse fut précipité par la potasse, recueilli, lavé, calciné et pesé.

Nous pensons devoir donner une courte description des diverses apparences que présente la fonte durant sa conversion en fer malléable. Une demi-heure après que la fonte a été mise dans le four à puddler, elle se ramollit et peut être facilement brisée en morceaux. Dix minutes après elle commence à fondre et devient fluide comme du mercure, et peu après il se produit dans la masse une vive agitation qui, probablement, est occasionnée par le dégagement de l'oxyde de carbone résultant de l'oxydation du carbone de la fonte. Cette ébullition s'accroît pendant environ vingt minutes; elle boursoufle la masse de manière à ce qu'elle occupe cinq à six fois son volume primitif. Durant ce temps l'ouvrier agite vivement, afin de faciliter l'oxydation, et, lorsque l'ébullition est terminée, il rassemble les globules de fer qui sont disséminés dans la scorie. Ces globules peu à peu s'unissent et forment des masses, qu'il réunit en cinq ou six boules appelées *loupes* et qu'il porte sous le martinet. Cette dernière partie de l'opération exige beaucoup de pratique; car si le puddleur ne conduit pas bien son feu ou néglige quelque autre détail, la fonte n'est pas bien décarburée, ou une partie du fer est oxydée; ce qui, dans l'un ou l'autre cas, rend le fer cassant et de qualité inférieure.

Nous allons examiner les divers changements chimiques que subit la fonte durant sa transformation en fer malléable.

La fonte dont nous nous sommes servis était du Staffordshire de bonne qualité (*cold blast*), grise et de la qualité généralement employée pour faire du fil de fer. Sa composition était la suivante :

	I.	II.	Moyenne.
Carbone	2,320	2,230	2,275
Silicium	2,770	2,670	2,720
Phosphore	0,580	0,710	0,645
Soufre	0,318	0,288	0,301
Manganèse et aluminium	»	Traces.	»
Fer	94,059	94,059	94,059
	100,047	99,957	100,000

Échantillon n° 1, pris dans le fourneau.

224 livres de la fonte décrite plus haut furent, le 4 avril à midi, placées dans un four à puddler, qui préalablement avait été nettoyé par des morceaux de fer malléable. Trente minutes après son introduction, la fonte commençait à s'amollir et était facilement divisée en petits morceaux ; dix minutes de plus furent à peine écoulées, qu'elle entrait en fusion. Un échantillon fut alors pris au milieu de la masse fondue et placé sur une dalle froide ; la cheminée du fourneau, qui jusqu'alors avait été laissée ouverte, fut presque entièrement fermée par le registre ; les produits de la combustion s'échappèrent par la porte du fourneau et les autres ouvertures, tandis qu'il en sortait à peine par la cheminée.

Apparence de l'échantillon.

Lorsque l'on cassa cet échantillon après son refroidissement, il ne présentait plus l'apparence de la fonte grise, mais une fracture blanche, argentée et métallique

semblable à celle du *rafined metal*. Le refroidissement rapide de l'échantillon est sans doute la cause du changement observé, car il contenait tout autant de carbone que la fonte originale et donnait une grande quantité de flocons noirs de carbone dans les liqueurs acides.

Quantité de carbone et de silicium contenue dans cet échantillon.

	I.	II.	Moyenne.
Carbone. . . .	2,673	2,780	2,726
Silicium. . . .	0,893	0,938	0,915

Ces résultats sont intéressants en ce qu'ils montrent que durant les quarante minutes que la fonte a séjourné dans le fourneau, elle a subi deux changements bien distincts, savoir : une augmentation de carbone et une diminution du silicium. Ce fait fut encore plus marqué dans l'échantillon que nous avons pris à 1 h. p. m. vingt minutes plus tard que le premier analysé.

	Carbone.	Silicium.
Fonte employée.	2,275	2,720
Premier échantillon pris à 12^h,40 .	2,726	0,915
Second échantillon pris à 1 heure.	2,905	0,197

Ainsi le carbone augmente de 0,625 ou 21 pour 100 de son poids, tandis qu'au contraire le silicium diminue dans l'énorme proportion de 90 pour 100. Il est probable que ces différentes réactions chimiques sont dues, pour le carbone, à son excès dans le fourneau, soit à l'état naissant ou à celui de grande division. Ce carbone, sous l'influence d'une haute température, se combine avec le fer pour lequel il a une grande affinité, tandis que le silicium et une partie du fer sont oxydés et se combinent pour produire du silicate de protoxyde de fer ou la scorie qui joue un rôle si important dans les phénomènes subséquents du puddlage.

Analyse de l'échantillon pris à 1 heure et décrit plus haut.

	I.	II.	Moyenne.
Carbone. . . .	2,910	2,900	2,905
Silicium. . . .	0,226	0,168	0,197

L'apparence de cet échantillon était semblable à celle du n° 1, et la scorie était également répartie sur la surface et non mêlée à la masse de fer comme dans les échantillons subséquents.

Nous avons au commencement des analyses éprouvé beaucoup de difficulté à séparer la scorie des globules métalliques, mais nous y sommes parvenus en frappant la masse pendant longtemps dans un mortier; la scorie, étant comparativement friable, se réduisait en poussière, tandis que les globules résistaient : aussi avons-nous adopté ce moyen pour tous les échantillons dont nous faisons suivre l'analyse.

Échantillon n° 3 pris dans le fourneau à $1^{h}\ 5^{m}$.

La masse dans le fourneau étant devenue fluide ou, pour employer la définition de l'ouvrier, commençait à entrer en ébullition, nous en prîmes un échantillon, et lorsqu'il fut refroidi, son apparence était différente des deux premiers: il était composé de petits globules adhérents l'un à l'autre et mêlés à de la scorie; conséquemment la masse n'était pas compacte, mais légère et spongieuse, son apparence extérieure était noire, et quand on brisait les globules qui étaient friables, ils présentaient un lustre métallique.

	I.	II.	Moyenne.
Carbone. . . .	2,466	2,421	2,444
Silicium. . . .	0,188	0,200	0,194

Aussitôt que l'échantillon n° 3 fut pris, l'ouvrier souleva

le registre, ce qui établit un courant d'air, et la fumée, qui jusqu'alors s'était échappée par les bouches du fourneau, reprit son cours ordinaire, et une flamme brillante fut la conséquence de ce changement.

Sous l'influence de l'oxyde de carbone qui alors se produit et de la vive agitation que donne le puddleur à la masse, elle augmente de plusieurs fois son volume, et c'est quand elle eut atteint son maximum, que nous prîmes l'échantillon n° 4.

Durant le refroidissement de cet échantillon, nous avons remarqué les petites flammes bleuâtres qui sortaient de la masse. Ces flammes, que nous n'avions pas observées dans les échantillons précédents, sont probablement dues à de l'oxyde de carbone dont la production tient à deux causes différentes : 1° la masse du fer étant en grand état de division offre une large surface à l'oxydation; 2° durant l'ébullition le carbone paraît être expulsé de la fonte et mis en liberté. Ce qui semble appuyer cette manière de voir est que si on fond une fonte riche en carbone et que l'on y plonge durant son ébullition un morceau de fer, quand on le retire il est couvert de fonte et de paillettes de graphite.

Description de l'échantillon n° 4.

Cet échantillon était très-léger et formé d'une masse innombrable de petites particules de fer mêlées si intimement à de la scorie, qu'il présentait l'apparence d'un nid de fourmis et s'émiettait facilement. Les granules de fer avaient un extérieur noir, étaient très-cassants sous le marteau et leur fracture était métallique. L'analyse de ces globules nous a donné les chiffres suivants :

	I.	II.	Moyenne.
Carbone....	2,335	2,276	2,305
Silicium....	0,187	0,178	0,182

Échantillon n° 5, pris à 1^h 35^m.

Cet échantillon fut pris quand la masse avait cessé d'être en ébullition et avait repris son volume primitif. Le registre fut alors entièrement ouvert afin de donner au courant d'air toute sa rapidité, et le puddleur réunit les globules de fer malléables.

Cet échantillon est l'un des plus intéressants de la série, car les globules de fer plus volumineux n'étaient plus cassants comme dans les premiers échantillons, mais malléables sous le marteau.

On s'explique facilement ce fait en comparant les analyses qui vont suivre avec celles de l'échantillon précédent, car on verra que durant les quinze minutes qui se sont écoulées entre la prise de cet échantillon et le précédent la fonte a perdu 20 pour 100 de son carbone.

	I.	II.	Moyenne.
Carbone....	1,614	1,681	1,647
Silicium....	0,188	0,178	0,185

Échantillon n° 6, pris à 1^h 40^m.

La raison qui fit prendre cet échantillon cinq minutes après le précédent est que la masse dans le fourneau changeait rapidement de nature, le fer et la scorie se séparant l'un de l'autre; de plus le puddleur allait commencer à former les masses de fer appelées loupes qui doivent être cinglées ou mises sous le martinet. Pendant le refroidissement de l'échantillon on a remarqué de petites flammes bleues, mais moins abondantes que dans les échantillons 4 et 5.

L'apparence de cet échantillon était semblable à celle du précédent, seulement les globules étaient plus gros et moins intimement mêlés avec la scorie; ils nous ont donné les proportions suivantes de carbone et de silicium :

	I.	II.	Moyenne.
Carbone....	1,253	1,160	1,206
Silicium.....	0,167	0,160	0,163

Quand on compare ces résultats avec les précédents, on observe que tandis que le silicium reste à peu près stationnaire, le carbone diminue rapidement, car, durant les cinq minutes qui s'écoulèrent entre la prise de cet échantillon et celui n° 5, il y a une diminution de 28 pour 100 sur le poids du carbone. Cette rapide décroissance du carbone continue durant les dix minutes qui précèdent la fin de l'opération du puddlage. En effet, de 1 heure 35 minutes à 1 heure 50 minutes, la fonte perd 50 pour 100 de son carbone.

Échantillon n° 7, pris à $1^h 45^m$.

Cet échantillon fut pris lorsque le puddleur allait commencer à faire les loupes : quoique semblable au dernier, il en diffère cependant en ce que les globules sont plus larges et plus distincts de la scorie qui les réunit et forme une croûte à la surface supérieure et inférieure de la masse prise comme échantillon. Ces globules sont encore plus malléables que les précédents et s'aplatissent sous le marteau, ce qui tient sans doute à la faible proportion de carbone qu'elles contiennent.

Voici les résultats de nos analyses.

Échantillon n° 7.

	I.	II.	Moyenne.
Carbone....	1,000	0,927	0,963
Silicium.....	0,160	0,167	0,163

Échantillon n° 8, pris à $1^h 50^m$.

Ce dernier échantillon fut détaché d'une des loupes au moment où le puddleur allait la retirer du fourneau pour la placer sous le martinet. Il ne se dégagea aucune flamme

bleue pendant le refroidissement, ce qui prouve que le puddleur avait bien conduit l'opération et que le fer était bien décarburé ; car les maîtres de forge savent parfaitement que lorsque les loupes sous le martinet laissent échapper de leur masse des flammes bleues, cela tient à ce que la fonte est inégalement décarburée : ils savent aussi qu'elle donnera du fer de qualité inférieure.

L'apparence de cet échantillon était semblable à celle du précédent, c'est-à-dire présentait une masse spongieuse formée de petits globules de fer ; mais ces globules étaient suffisamment agglomérés pour qu'il fût nécessaire d'employer une certaine force pour obtenir leur séparation. Ils étaient encore plus malléables que les précédents et contenaient :

	I.	II.	Moyenne.
Carbone....	0,771	0,773	0,772
Silicium....	0,170	0,167	0,168

Nous nous sommes assurés que la couche noire qui couvrait les globules était un oxyde ferro-ferrique, et que cet oxyde préserve parfaitement le fer de l'oxydation, car les échantillons qui ont servi à ce travail ont été exposés plus de douze mois dans le laboratoire sans qu'ils se soient oxydés.

Échantillon n° 9. — Barre de puddlage.

La loupe dont provenait cet échantillon fut mise sous le martinet, passée au laminoir, et une partie de la barre nous a donné les chiffres suivants :

	I.	II.	Moyenne.
Carbone....	0,291	0,301	0,300
Silicium....	0,130	0,110	0,120
Soufre......	0,142	0,126	0,134
Phosphore..	0,139	»	0,139

Échantillon n° 10. — Fil de fer.

La barre de fer ci-dessus ayant été divisée en morceaux de $1^m,25$, ces morceaux furent placés dans un four à réchauffer, portés à la chaleur blanche et étirés en fils d'un diamètre de 5 millimètres. Leur analyse nous a donné les résultats suivants :

	I.	II.	Moyenne.
Carbone....	0,100	0,122	0,111
Silicium....	0,095	0,082	0,088
Soufre......	0,093	0,096	0,094
Phosphore..	0,117	»	0,117

Afin de compléter l'examen des divers produits qui forment la série du puddlage, nous donnons ici la composition de la scorie produite durant l'opération :

Silice................	16,53
Protoxyde de fer........	66,23
Sulfure de fer...........	6,80
Acide phosphorique......	3,80
Protoxyde de manganèse..	4,90
Alumine...............	1,04
Chaux.................	0,70
	100,00

En parcourant ces chiffres, on verra que dans la scorie se trouve la plus grande partie du silicium, du soufre, du phosphore et du manganèse qui existaient dans la fonte ; et il est probable qu'en raison des composés fusibles que forment le soufre, le phosphore et le silicium combinés avec le fer, ces corps forment la scorie.

En conclusion, nous donnons ici un tableau des résultats détaillés dans ce Mémoire, afin qu'on puisse suivre les phases de la diminution du carbone et du silicium, et que ceux qui voudraient tenter des améliorations dans la fabrication du fer puissent facilement se rendre compte des

changements que subit la fonte durant sa transformation en fer.

	TEMPS.	CARBONE.	SILICIUM.
Fonte employée........	12,00	2,275	2,720
Échantillon n° 1......	12,40	2,726	0,915
— 2......	1,0	2,905	0,197
— 3......	1,5	2,444	0,194
— 4......	1,20	2,305	0,182
— 5......	1,35	1,647	0,183
— 6......	1,40	1,206	0,163
— 7......	1,45	0,963	0,163
— 8......	1,50	0,772	0,168
— 9......	"	0,300	0,120
— 10......	"	0,111	0,088

Nous sommes heureux de pouvoir ici exprimer à M. S. Stoikowitsch nos remercîments pour le talent et la persévérance qu'il a montrés dans ces longues et sérieuses recherches.



DE L'EMPLOI DE LA FUMÉE POUR PRÉSERVER LES VIGNES DE LA GELÉE ;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Dans le courant de l'automne dernier, j'ai lu le passage suivant dans un journal que le hasard avait placé entre mes mains :

« Voici un moyen original de préserver les vignes de la gelée, qui vient d'être tenté sur plusieurs points de l'arrondissement de la Rochelle et paraît avoir complétement réussi. Il consiste à couvrir le vignoble d'un nuage de fumée avant que la désorganisation des tissus soit commencée, c'est-à-dire avant le lever du soleil.

» Tous ceux, dit l'*Écho rochelois*, qui ont commencé

la fumée vers 3 heures du matin et l'ont maintenue jusqu'à 5 heures $\frac{1}{2}$ ont obtenu le plus complet succès. Il suffira de citer un seul cas, la renommée fera le reste.

» Une vigne de 4 hectares, entourée d'autres vignes, couverte d'une nappe de fumée depuis 3 heures jusqu'à 5 heures $\frac{1}{2}$, est complétement sauvée, ainsi qu'une portion de celle du voisin, sur laquelle la fumée s'étendait. Toutes les autres sont gelées.

» Ces faits sont assez importants pour les porter à la connaissance des vignerons que l'inconstance de la température tient dans l'anxiété. Un jardinier de Lafond, pour garantir ses fraises, a enfumé son jardin. »

L'article que je viens de transcrire signale un résultat d'expérience des plus intéressants ; il laisse cependant plusieurs lacunes que j'essayerai de combler.

Il ne faudrait pas s'imaginer, par exemple, que la fumée possède le pouvoir d'empêcher la vigne de périr pendant un hiver très-rigoureux. Il est évidemment question ici de prévenir ces gelées printanières, se manifestant pendant la nuit, alors même que la température de l'atmosphère est supérieure au point de congélation, et dont les effets s'exercent particulièrement sur les bourgeons délicats, sur les organes floraux non-seulement de la vigne, mais de toutes les plantes.

A la première vue, il doit sembler assez singulier qu'un bourgeon, qu'une fleur gèle, lorsque le thermomètre indique quelques degrés au-dessus de zéro, en un mot, qu'une plante soit détruite par la gelée quand il ne gèle pas, en apparence du moins.

Mais c'est un fait capital, découvert par Wells, que les corps, et, par conséquent, les bourgeons, les fleurs, par un temps serein, en l'absence du soleil, sont plus froids que l'air qui les baigne. C'est sur ce fait, échappé à ses devanciers, que le célèbre physicien anglais a fondé son ingénieuse théorie de la formation de la rosée.

Pendant la nuit, lorsque l'atmosphère est absolument calme, le ciel sans nuages, les plantes se refroidissent et acquièrent bientôt une température très-sensiblement inférieure à celle de l'air qui les environne. Dans de semblables conditions, les plantes, ainsi que tous les corps, envoient vers les parties visibles du ciel plus de chaleur qu'elles n'en reçoivent, car les hautes régions de l'atmosphère sont excessivement froides, comme le prouvent et le rapide décroissement de la chaleur, à mesure que l'on s'élève au-dessus des vallées, et les neiges dont sont éternellement couvertes les cimes des hautes montagnes. Ainsi, dans les circonstances météorologiques que je viens de signaler, un thermomètre, couché sur le gazon, accuse fréquemment une température inférieure de 7 à 8 degrés à celle qu'indique un thermomètre suspendu dans l'air; la différence est d'ailleurs d'autant plus forte que le gazon, situé dans un lieu bien découvert, *rayonne* vers une plus grande étendue du ciel. Toutes les causes qui agitent l'air, troublent sa transparence, masquent ou rétrécissent le champ de l'hémisphère visible, atténuent le rayonnement nocturne.

C'est surtout au printemps que les effets du rayonnement sont le plus nuisibles aux plantes, par la raison toute simple que le refroidissement nocturne peut être tel, qu'il amène leurs organes à plusieurs degrés au-dessous de zéro. C'est pourquoi, en France, dans les nuits sereines d'avril et de mai, on ne voit que trop souvent les jeunes pousses perdre leur couleur verte, les fleurs se faner et tomber après avoir été gelées. Les jardiniers attribuent ce résultat fâcheux à la lumière de la *Lune rousse*, et leur opinion est fondée sur cette observation dont personne ne contestera l'exactitude, que, par un ciel couvert, lorsque les rayons de notre satellite n'éclairent pas les plantes, les effets pernicieux ne se manifestent pas.

Sur les stations élevées des Cordillères, les cultivateurs attribuent aussi à la lumière de la lune les mêmes effets

nuisibles à la végétation; il y a cette seule différence que, selon eux, l'influence pernicieuse persiste durant toute l'année. J'ai eu l'occasion de faire remarquer (1) qu'en France la température moyenne des mois où la lune *roussit* les plantes représente précisément celle du climat constant des Cordillères, où l'on redoute, pour les cultures, les effets de la gelée : 10 à 14 degrés.

Arago a démontré que le froid attribué à la lumière de la lune est uniquement la conséquence de la radiation, dans une saison durant laquelle, pendant la nuit, le thermomètre, dans l'air, se maintient fort souvent à 5 ou 6 degrés. Il en résulte que, en *rayonnant* vers les espaces célestes, un végétal peut être facilement refroidi à plusieurs degrés au-dessous de zéro, et par conséquent souffrir de la gelée. L'abaissement de température n'aura lieu que par un temps serein, et c'est seulement dans cette condition que la lune sera visible; on ne le verra jamais dans les conditions défavorables au rayonnement. Ainsi, comme l'a dit Arago, l'observation des jardiniers n'est point inexacte, mais elle est incomplète, car il est de la dernière évidence, les cultivateurs le savent bien, que dans les mois d'avril et de mai les plantes gèlent quelquefois pendant la nuit, alors même que la lune n'est pas sur l'horizon.

Si la gelée des organes les plus délicats des végétaux, dans des circonstances où l'air ambiant est à plusieurs degrés au-dessus de zéro, est réellement due à l'émission de rayons caloriques émanés de la plante vers l'espace céleste, il doit arriver qu'un écran, en masquant le ciel, empêchera, ou tout au moins affaiblira le refroidissement. C'est effectivement ce qui a lieu. Ainsi, d'après les belles expériences de Wells, un thermomètre posé sur une planche assez épaisse, située horizontalement à 1 mètre au-dessus du sol, marque quelquefois, par un temps calme et un ciel pur, 5 degrés de

---

(1) BOUSSINGAULT, *Économie rurale*, tome II, page 710, deuxième édition.

moins qu'un second thermomètre fixé à la face de la planche tournée vers la terre. Dans cette disposition, le premier thermomètre se refroidit, parce qu'il rayonne vers le ciel. Ce résultat explique l'utilité des nattes, des paillassons, des châssis, en un mot, de tous ces abris légers avec lesquels on protége les plantes contre le froid. « J'avais souvent souri, avec cette présomption qui accompagne les demi-connaissances, dit Wells, en voyant par quels moyens les jardiniers espèrent garantir les plantes les plus délicates de l'action du froid ; car il me semblait impossible qu'une natte mince ou tel autre abri aussi léger pût les empêcher d'acquérir la température de l'atmosphère, la seule qui me semblait devoir leur nuire ; mais, lorsque j'eus découvert que les corps placés à la surface de la terre deviennent plus froids que l'atmosphère, dans les nuits calmes et sereines, en rayonnant leur chaleur vers le ciel, je sentis aussitôt l'importance d'une pratique qui jusque-là m'avait semblé inutile. »

Toutefois, pour acquérir des notions plus exactes sur ce sujet, Wells fixa dans le sol de minces piquets de $0^m,1$ de longueur aux quatre coins d'un carré de $0^m,6$ de côté, aux extrémités desquels on attacha horizontalement un mouchoir de batiste extrêmement fin. Il arriva que le gazon placé sous ce léger tissu était quelquefois de 6 degrés plus chaud que celui qui n'était pas abrité.

La grêle, que l'ouragan et le tonnerre accompagnent toujours, est sans doute un terrible fléau ; en quelques instants, elle anéantit souvent les plus belles récoltes. Bien que se manifestant dans le calme le plus absolu de la nature, la gelée par rayonnement est peut-être plus redoutable encore. Un nuage orageux ne lance des grêlons destructeurs que sur une zone ordinairement assez circonscrite, tandis que les effets désastreux de la radiation nocturne embrassent des régions entières. Des vignobles, des vergers dont une végétation jeune et vigoureuse, l'état de la floraison font naître de

grandes espérances, sont subitement frappés pendant la nuit, pendant même un instant de la nuit, non pas par le froid de l'atmosphère, mais parce que le ciel est étoilé et que l'air est stagnant.

Quand on connaît les causes qui déterminent la gelée par radiation nocturne, on est naturellement porté à se demander s'il n'y a pas un moyen de préserver les plantes de son action destructive. Ce moyen existe; il consiste à troubler la transparence de l'atmosphère, et les Indiens, de temps immémorial, l'ont appliqué avec le plus grand succès.

Les indigènes du haut Pérou sont plus exposés qu'aucun autre peuple à voir leurs récoltes détruites par l'effet de la radiation nocturne. Les plateaux qu'ils habitent, élevés de 2,000 à 4,000 mètres au-dessus de l'océan Pacifique, ont, malgré la proximité de l'équateur, à cause même de leur grande altitude, une température moyenne et à peu près constante de 7 à 14 degrés. Les Incas, ces civilisateurs des Andes, avaient parfaitement déterminé les circonstances où l'on doit redouter que les plantes gèlent pendant la nuit. Ils avaient reconnu, par exemple, que la gelée se manifeste toujours sous un ciel pur et dans une atmosphère tranquille. Lorsque la nuit s'annonçait de manière à la faire craindre, c'est-à-dire quand les étoiles brillaient d'un vif éclat et que l'air n'était pas agité, les Indiens mettaient le feu à des tas de paille humide, à du fumier, afin de produire de la fumée et de troubler ainsi la transparence de l'air, dont ils avaient à redouter les effets sur les jeunes plants ou sur les fleurs du maïs, base de leur nourriture.

Cette pratique est décrite par l'*Inca Garcilaso de la Vega*, dans ses *Commentarios reales,* dans lesquels il traite de l'origine de la race royale du Pérou, de son idolâtrie, de ses lois, de son gouvernement, en paix comme en guerre, de ses conquêtes et de la vie de l'avant-dernier des Incas, *Inticusititujupanqui.*

Garcilaso, fils d'un des *conquistadores* du Pérou et d'une noble Indienne, était né dans la cité impériale de *Cusco*. Dans son enfance, il avait vu maintes fois les Indiens faire de la fumée pour préserver de la gelée les plantes. Voici le curieux passage des *Commentarios*.

« Dans une solennité nommée *cusquieraimi*, on offrait un sacrifice au soleil, en le priant d'ordonner à la gelée de ne pas brûler le maïs. Lorsque, à la nuit tombante, le ciel était découvert, les Indiens, craignant alors la gelée, brûlaient du fumier afin de produire de la fumée, et chacun d'eux en particulier tâchait de faire de la fumée dans son enclos, parce qu'ils disaient que la fumée empêche la gelée en remplissant, comme les nuages, l'office d'une couverture. Ce que je rapporte ici, je l'ai vu pratiquer dans le *Cusco*. Si les Indiens le pratiquent encore aujourd'hui, je n'en sais rien ; je n'ai jamais su non plus s'il est vrai que la fumée empêche la gelée, car alors j'étais trop enfant pour chercher à approfondir ce que je voyais faire aux Indiens (1). »

Ce sont ces mêmes Incas qui, dans leurs conquêtes, avançant du Pérou à Quito, propagèrent sur leur passage l'art agricole. Aussi, comme l'observe M. de Humboldt, la culture de la pomme de terre suit la marche des conquérants pour aller s'établir sur les plateaux de Pasto et de Cundi-

---

(1) Garcilaso de la Vega, *Commentarios reales*, tome I, page 227. Voici le texte.

« La tercera fiesta solene se llamaba cusquieraimi. Haciase quando ya la Sementera estava hecha, y nascido el maïs. Ofrescian al sol muchos corderos, ovejas machorras, y carneros, suplicandole, mandase al yelo no le quemase el maiz...

« Viendo los Indios à prima noche el cielo raso, sin nubes, temiendo el yelo, pegaban fuego à los muladares, para que se hiciese humo, y cada uno en particular procuraba hacer humo en su corral ; porque servia de cubija, como las nubes, para que no elase. Yo vi esto que digo en el Cozco : si lo hacen oi, no lo sè, ni supe si era verdad, o no, que el humo escusase el yelo, que como muchacho no curaba saver tan por extenso las cosas que veia hacer à los Indios »

namarca; et c'est un spectacle intéressant, ajoute l'illustre voyageur, de voir le précieux tubercule descendre ensuite des montagnes situées sous l'équateur, s'avancer vers le pôle et résister plus que les graminées à tous les frimas du Nord (1).

Les heureux effets de la fumée, pour prévenir la congélation nocturne, ont aussi été signalés par Pline : « La conjonction et la pleine lune, dit le grand naturaliste, ne sont nuisibles, même pendant les nuits, que lorsque le temps est serein et l'air parfaitement calme; car avec des nuages ou du vent, la rosée ne tombe pas. Encore est-il des remèdes contre ces influences.

« Quand vous avez des craintes, brûlez dans les vignes et dans les champs des sarments ou des tas de paille, ou des herbes, ou des broussailles arrachées : la fumée sera un préservatif. . . . .

» La constellation que nous avons nommée *Canicule* décide du sort des raisins. On dit alors que la vigne charbonne, brûlée par la maladie comme par un charbon. On ne peut comparer à ce fléau ni les grêles, ni les orages, ni les accidents qui ne produisent jamais les chertés; ces coups frappent des champs isolés, tandis que le charbon (la gelée par radiation) frappe des pays entiers (2). »

On a vu que, près de la Rochelle, la fumée vient d'être employée avec un avantage décidé pour prévenir la gelée de la vigne, des fraisiers; et j'ai appris du savant directeur du jardin de botanique de Montpellier, M. Martins, qu'on s'en servait encore dans plusieurs localités des environs d'Avignon pour garantir les oliviers.

Il résulte de ce qui précède que le moyen de soustraire les cultures aux effets désastreux d'un abaissement trop rapide de la température, en troublant la diaphanéité d'une

---

(1) Boussingault, *Économie rurale*, tome I, page 364, deuxième édition.
(2) Pline, traduction de M. Littré, livre XVIII, pages 694 à 697.

atmosphère stagnante, a été pratiqué dans l'ancien comme dans le nouveau monde. Ce moyen n'est en aucune façon une suggestion de la théorie, et c'est à bon droit que l'on doit s'étonner de le voir presque généralement abandonné aujourd'hui, même sur les sommets des Andes.

Sous le règne des Incas, enfumer l'air dans des circonstances prévues, se reproduisant fréquemment, et cela pour assurer les subsistances, était évidemment une mesure de salut public prescrite par un gouvernement paternel sans doute, quoique de forme essentiellement théocratique. Tant que dura l'empire des *fils du soleil*, quelque temps même après sa chute, Garcilaso l'affirme, la prescription fut suivie. Une impulsion acquise depuis un grand nombre de siècles ne s'arrête pas tout à coup; mais, quoique éminemment utile, comme la mesure n'était plus obligatoire, on la négligea, puis on l'abandonna d'autant plus facilement que la race cuivrée des Cordillères est d'une nature trop apathique pour exécuter le moindre travail, alors même qu'il est dans ses intérêts, quand elle n'y est pas contrainte par une autorité puissante devant laquelle elle se prosterne toujours.

La conquête renversa naturellement le culte des Incas. Il n'était plus permis aux Indiens de conjurer les effets pernicieux du froid nocturne en offrant des sacrifices à leurs divinités; on cessa d'allumer des feux dans les champs, ce que l'on considérait sans doute comme une idolâtrie, tant on était éloigné des admirables expériences de Wells. On pria cependant, pour détourner une calamité sans cesse menaçante; mais les prières sans la fumée n'ont pas toujours été efficaces, si je m'en rapporte à un Péruvien des plus éclairés, M. Mariano de Rivero.

En Europe, une des causes qui ont contribué à faire renoncer à prendre, dans l'intérêt des cultures, une précaution dont les excellents résultats ne sauraient êtres révoqués en doute, c'est, j'en suis convaincu, la difficulté d'être tou-

jours prêt à la prendre à temps. La gelée par radiation nocturne est un phénomène instantané; on n'a pas partout et toujours à sa portée le combustible nécessaire, surtout un combustible convenable, brûlant lentement en fumant beaucoup. Un vigneron d'ailleurs ne se décidera pas volontiers à sacrifier le fumier dont il n'a jamais trop, et lorsqu'il s'agira de l'allumer, il montrera toute l'apathie d'un Indien. Les feux de paille humide peuvent être assez dispendieux et, s'ils venaient à prendre une certaine intensité, ils présenteraient le double inconvénient d'être dangereux et inutiles, car il ne s'agit pas de faire de la flamme.

Quelles sont les matières à très-bas prix répandant le plus de fumée? Cette question, je l'ai posée devant plusieurs de mes confrères de l'Académie des Sciences. Le résultat de la discussion a été que l'on devrait employer, comme combustibles capables de troubler en brûlant une grande masse d'air, le goudron de houille, la naphtaline, la résine, les bitumes. Ces substances ont une très-faible valeur; on pourrait en former soit des torches, soit des lampions, dont quelques-uns suffiraient certainement pour troubler la transparence d'une couche d'air reposant sur un hectare de terrain. La naphtaline, substance blanche, solide, cristalline, comparable à la cire, dont on ne sait que faire, précisément parce qu'elle fume trop quand elle brûle, aurait sur les goudrons la qualité très-appréciable d'un transport facile et celle de ne pas salir ce qui serait en contact avec elle.

On objectera peut-être que, malgré le bas prix de ces combustibles, il en faudrait brûler une quantité considérable pour en obtenir assez de fumée, de manière à remplacer celle que le vent entraînerait au loin, pour peu qu'il se fît sentir, et que dès lors le moyen proposé finirait par devenir très-dispendieux. L'objection ne serait pas sérieuse; car, si l'on a bien compris les faits que j'ai exposés précédemment, on sera convaincu que l'intervention

de la fumée pour prévenir la radiation nocturne n'est justifiée qu'autant que le ciel est découvert et l'atmosphère dans un calme parfait; cette dernière condition est précisément celle où il faut très-peu de fumée pour troubler une énorme masse d'air. Si l'air était en repos et le ciel couvert de nuages, il n'y aurait pas lieu d'allumer les combustibles, les nuages, pour me servir de l'expression des Indiens, remplissant exactement les fonctions d'une couverture; si la nuit était sereine, le firmament étoilé, qu'en même temps il fît un peu de vent, il ne faudrait pas les allumer davantage, la fumée serait faite en pure perte, car les plantes ne gèlent pas au printemps, même par une belle nuit, quand l'air est agité.

Ce qu'il faudrait par tous les temps, c'est que, le soir, les combustibles fussent toujours prêts, afin de les allumer si les apparences météorologiques faisaient prévoir une radiation nocturne, si le ciel était pur et l'atmosphère calme.

Quand, par une expérience suffisamment prolongée, on aura perfectionné le moyen de troubler l'air à volonté, et pour ainsi dire instantanément, par un emploi judicieux de combustibles ayant très-peu de valeur, on trouvera probablement que la fumée est l'écran le plus économique qu'on puisse se procurer pour abriter, lorsque l'abri est nécessaire, soit les fleurs d'un jardin, soit les arbres d'un verger : écran qu'on n'aurait pas à transporter, à déplacer, et infiniment moins embarrassant à conserver que les paillassons, que l'on ne sait où mettre une fois que l'on n'en a plus besoin.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

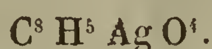
Recherches sur l'huile de croton; par M. Th. Schlippe (1).

L'huile de croton, saponifiée par la soude caustique, forme un savon brun qui se sépare au milieu d'une eau mère presque noire. Le savon a été purifié par plusieurs dissolutions dans l'eau et précipitations par le sel marin. Il renferme un mélange d'acides gras appartenant aux séries de l'acide stéarique et de l'acide oléique. Pour les séparer les uns des autres, on a transformé le mélange des sels de soude en un savon calcaire qui a été épuisé par l'éther. Le résidu solide, formé par un mélange de sels de chaux, a été décomposé par l'acide chlorhydrique. On a obtenu ainsi un mélange d'acides gras solides, dont on a pu séparer, par voie de précipitation fractionnée à l'aide de l'acétate de magnésie et de l'acétate de baryte, trois acides distincts : l'un, fusible à 69 degrés, était de l'acide stéarique, $C^{36} H^{36} O^4$; le second, fusible à 62 degrés, était de l'acide palmitique, $C^{32} H^{32} O^4$, et le troisième, fusible à 53°,8, a présenté à la composition de l'acide myristique, $C^{28} H^{28} O^4$. La solution éthérée renfermait les sels de chaux d'acides appartenant à la série de l'acide oléique; on n'a pas pu les séparer les uns des autres. L'eau mère noire, dont s'était séparé le savon de soude pendant la saponification de l'huile de croton, a été mélangée avec un excès d'acide tartrique. Des flocons jaune-brun, d'une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV (nouvelle série, t. XXV), page 1.

matière résineuse, se sont séparés du liquide acide devenu incolore. Soumis à la distillation, ce liquide a donné un produit qui renfermait à la fois un acide gras volatil et de l'acide chlorhydrique formé par l'action de l'acide tartrique sur le sel marin. Le liquide acide a été saturé par la baryte et distillé de nouveau avec de l'acide tartrique. Ce traitement a été répété jusqu'à ce que le produit distillé ne renfermât plus d'acide chlorhydrique. Il doit alors son acidité à un acide volatil, l'*acide crotonique*. Pour l'isoler, on l'a saturé par la baryte, on a évaporé jusqu'à siccité et on a traité le sel de baryte par une solution concentrée d'acide phosphorique. L'acide crotonique s'est séparé sous la forme d'une huile incolore. Il forme, avec la soude, la potasse, la baryte des sels solubles et incristallisables. Ces crotonates solubles précipitent les sels de plomb, de mercure et d'argent.

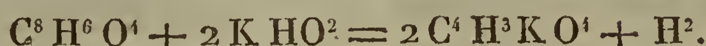
Pour préparer un sel d'argent propre à l'analyse, on a distillé le sel de baryte avec l'acide tartrique, et l'on a recueilli seulement les premières portions de l'acide volatil qui a passé. Ce liquide a été saturé par l'oxyde d'argent, et la solution a été filtrée bouillante. Le précipité a été épuisé de nouveau par l'eau bouillante. Dans ces liqueurs il s'est formé, par le refroidissement, des cristaux qui renfermaient 52,61 pour 100 d'argent. L'eau mère, évaporée dans le vide et dans l'obscurité, a donné des cristaux prismatiques d'un sel d'argent renfermant 55,90 à 56,13 pour 100 d'argent, et dont l'analyse s'accorde parfaitement avec la formule



$$C^8 H^5 Ag O^4.$$

D'après la composition de ce sel d'argent, on voit que l'acide crotonique renferme $C^8 H^6 O^4$, et que dans la série des acides $C^n H^{n-2} O^4$ il est placé entre l'acide acrylique, $C^6 H^4 O^4$, et l'acide angélique, $C^{10} H^8 O^4$. Comme ce dernier acide se dédouble, sous l'influence des alcalis, en acides propionique et acétique, on pouvait prévoir que dans ces circonstances l'acide crotonique ne donnerait que de l'acide acétique.

L'expérience a confirmé cette prévision. La potasse fondante transforme l'acide crotonique en acide acétique, avec dégagement d'hydrogène :



$$C^8 H^6 O^4 + 2 K HO^2 = 2 C^4 H^3 K O^4 + H^2.$$

L'acide angélique accompagne l'acide crotonique dans l'huile de croton. En distillant le crotonate de baryte brut, dont la préparation a été indiquée plus haut, avec de l'acide tartrique, on a remarqué à la fin de la distillation, au moment où le résidu commençait à se dessécher, que de grands cristaux transparents s'étaient sublimés. Ces cristaux étaient de l'acide angélique.

L'acide crotonique et l'acide angélique sont contenus dans l'huile de croton à l'état de glycérides.

Le principe vésicant de l'huile de croton est une substance neutre résinoïde, le crotonol. Sa composition est représentée par la formule



$$C^{18} H^{14} O^4,$$

ou par un multiple de cette formule.

Sur la préparation des combinaisons du cérium et sur les oxydes de cérium ; par M. R. Bunsen (1).

On mélange la cérite, en poudre fine, avec de l'acide sulfurique concentré, de manière à former une bouillie consistante, et on chauffe le mélange. La masse se gonfle considérablement, et l'on obtient, quand la réaction est terminée, une poudre grise qui renferme les oxydes et les terres du minéral à l'état de sulfates. On chauffe cette poudre sans élever la température jusqu'au rouge ; puis on l'épuise avec de l'eau bouillante et l'on fait passer dans la

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CV, page 40 (nouvelle série, tome XXV), janvier 1858.

solution un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite des sulfures de cuivre, de bismuth et de molybdène. A la liqueur filtrée, qui renferme encore, indépendamment des oxydes de cérium, du fer, de la chaux, de l'yttria, de la magnésie et un peu d'acide phosphorique, on ajoute d'abord une quantité notable d'acide chlorhydrique, et puis de l'acide oxalique, qui précipite les oxydes de cérium sous la forme d'oxalates parfaitement exempts de fer. Le précipité caséeux, lavé par décantation et séché, est mélangé avec la moitié de son poids de magnésie blanche et un peu d'eau; le mélange est séché de nouveau et chauffé pendant quelque temps dans une capsule de porcelaine placée sur un foyer ardent, et dont le fond est maintenu au rouge obscur. On remue constamment et l'on finit par obtenir une poudre brun-cannelle qui renferme tout le cérium à l'état d'oxyde cérique. On ajoute de l'acide nitrique, qui dissout l'oxyde de cérium (1). La solution rouge, étendue d'une grande quantité d'eau et soumise à l'ébullition, laisse déposer, lorsqu'on y ajoute de petites quantités d'acide sulfurique, un sel basique d'oxyde de cérium, sous la forme d'un précipité blanc-jaunâtre; on le lave par décantation avec de l'eau chaude aiguisée d'acide sulfurique. Le sous-sel ainsi obtenu, qui renferme de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, se dissout dans l'acide sulfurique concentré en formant une solution jaune; on le réduit par l'acide sulfureux et l'on précipite la solution acide par l'acide oxalique. L'oxalate céreux ainsi obtenu est parfaitement pur; il laisse, après la calcination à l'air, un oxyde céroso-cérique blanc ou à peine coloré en jaune. Cet oxyde se dissout dans l'acide sulfurique concentré; l'acide sulfurique étendu et les acides chlorhydrique et nitrique ne l'attaquent que faiblement.

Il possède la propriété remarquable de se dissoudre dans

(1) L'oxyde de cérium forme, avec la plupart des oxydes RO, des nitrates doubles qui cristallisent en magnifiques rhomboèdres de couleur rouge.

un mélange d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium, en séparant de l'iode.

Cette propriété peut être mise à profit pour l'analyse de cet oxyde. La quantité d'iode mise en liberté, et qu'on dose à l'aide de la méthode iodométrique, correspond en effet à l'oxygène qui se sépare de l'oxyde cérique quand celui-ci se transforme en oxyde céreux. On trouve ainsi que l'oxyde céroso-cérique renferme :

Oxyde céreux...	95,04
Oxygène......	4,96
	100,00

En admettant pour le poids atomique du cérium le nombre 576,3, déduit de l'analyse du sulfate céreux (1), on trouve pour la composition atomistique de l'oxyde céroso-cérique les nombres suivants, qui correspondent à la formule

$Ce^3 O^4$:

	Trouvé.		Calculé.
Cérium......	80,99	C^3...	81,21
Oxygène.....	19,01	O^4...	18,79
	100,00		100,00

(1) Pour obtenir ce sel, on fait digérer le sous-sulfate; dont la préparation a été décrite plus haut, avec de l'acide sulfurique étendu et de l'acide sulfureux, jusqu'à dissolution complète; on évapore à siccité, on chauffe pour chasser l'excès d'acide et on fait cristalliser deux fois dans l'eau. Pour analyser le sulfate céreux ainsi obtenu on l'a dissous dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et on a précipité la solution par l'acide oxalique. L'oxalate céreux calciné a laissé de l'oxyde ceroso-cérique dont le poids a été déterminé. L'acide sulfurique a été dosé dans la liqueur filtrée. On a trouvé ainsi que le sulfate céreux renferme :

Oxyde céreux.......	57,49
Acide sulfurique....	42,51
	100,00

Recherches sur la leucine; par M. Schwanert (1).

Pour préparer la leucine, on fait digérer 1 kilogramme de rognures de corne avec un mélange de 2 $\frac{1}{2}$ kilogrammes d'acide sulfurique, et de 6 $\frac{1}{2}$ kilogrammes d'eau. La matière cornée étant dissoute, on fait bouillir la solution pendant vingt-quatre heures, en renouvelant sans cesse l'eau qui s'évapore. La solution chaude est neutralisée par la chaux; le liquide filtré est évaporé et précipité ensuite par l'acide oxalique. L'oxalate de chaux est séparé par le filtre, et la solution est évaporée de nouveau jusqu'à pellicule. Par le refroidissement elle laisse déposer de petites paillettes jaunâtres ou des cristaux grenus de leucine mélangée avec plus ou moins de tyrosine. En évaporant les eaux mères, on en obtient une nouvelle quantité. On fait cristalliser à plusieurs reprises, et pour séparer les deux substances l'une de l'autre, on dissout le mélange dans une grande masse d'eau bouillante, de telle sorte qu'il ne se sépare par le refroidissement que des aiguilles peu solubles de tyrosine. La leucine reste en solution. On décolore par le charbon animal, on évapore, on exprime le produit solide qui s'est séparé et on le fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi la leucine sous la forme de petites paillettes blanches.

Soumise à la distillation sèche, la leucine fond vers 170 degrés, et se décompose vers 180 degrés, en fournissant un produit oléagineux et ammoniacal. Ce produit renferme du carbonate d'amylamine.

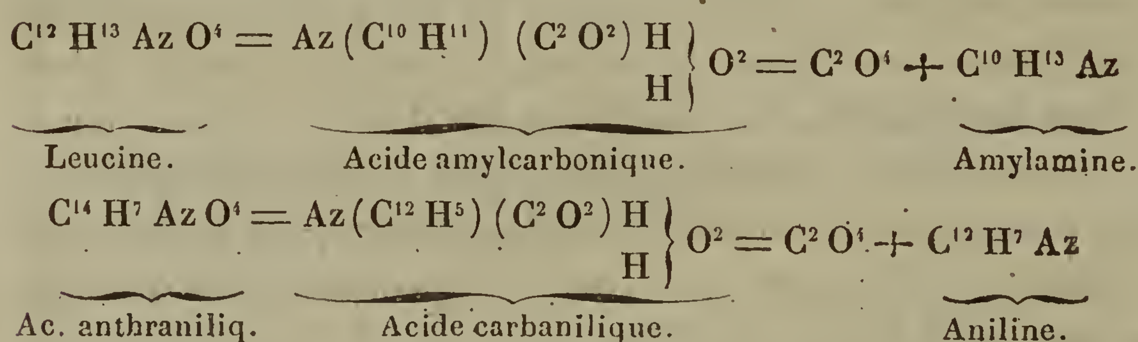
La leucine légèrement chauffée absorbe rapidement les vapeurs d'acide sulfurique anhydre, en formant une solution brune; à 100 degrés cette solution dégage de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. Si l'on ajoute ensuite de l'eau et qu'on distille, il passe avec l'eau un liquide éthéré doué d'une odeur agréable, bouillant à 97 degrés, et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CII, page 221 (nouvelle série, tome XXVI).

qui présente la composition et les propriétés du valéral, $C^{10}H^{10}O^2$.

La leucine, délayée dans l'eau et soumise à l'action du chlore, disparaît rapidement avec dégagement d'acide carbonique et production d'un liquide oléagineux. Ce liquide est un mélange de valéronitrile, $C^{10}H^9Az$, et de valéronitrile chloré, $C^{10}H^8ClAz$; il se forme en même temps une certaine quantité de chlorhydrate de leucine, $2C^{12}H^{13}AzO^4, HCl$, qu'on peut obtenir cristallisé en paillettes en évaporant la solution acide.

On peut envisager la leucine comme l'*acide amylcarbonique*, et la comparer à l'acide anthranilique ou *carbanilique*, qui se dédouble comme elle lorsqu'on le soumet à la distillation sèche. Les formules suivantes font voir cette relation :

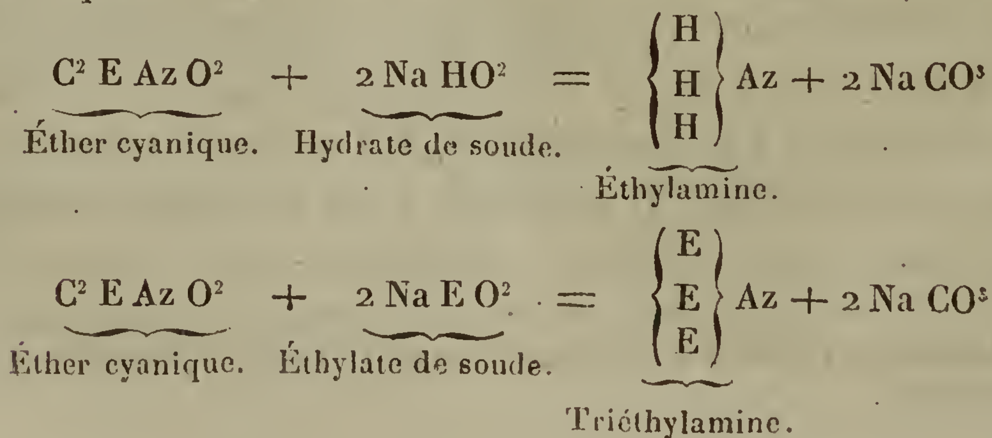


$$\underbrace{C^{12}H^{13}AzO^4}_{\text{Leucine.}} = \underbrace{Az(C^{10}H^{11})\ (C^2O^2)\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide amylcarbonique.}} = C^2O^4 + \underbrace{C^{10}H^{13}Az}_{\text{Amylamine.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Ac. anthraniliq.}} = \underbrace{Az(C^{12}H^5)\ (C^2O^2)\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide carbanilique.}} = C^2O^4 + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}$$

Sur un nouveau mode de formation de la triéthylamine; par M. A.-W Hoffmann.

De même que l'éthylamine se forme par l'action de la potasse sur l'éther cyanurique, la triéthylamine prend naissance par l'action de l'éthylate de soude sur l'éther cyanique

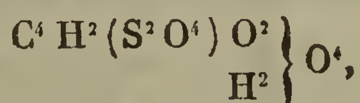


$$\underbrace{C^2EAzO^2}_{\text{Éther cyanique.}} + \underbrace{2NaHO^2}_{\text{Hydrate de soude.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Éthylamine.}} + 2NaCO^3$$

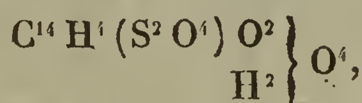
$$\underbrace{C^2EAzO^2}_{\text{Éther cyanique.}} + \underbrace{2NaEO^2}_{\text{Éthylate de soude.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}E\\E\\E\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Triéthylamine.}} + 2NaCO^5$$

Sur l'acide sulfobenzoïque; par MM. Limpricht et v. Uslar (1).

On peut admettre que les sulfacides, tels que l'acide sulfacétique et l'acide sulfobenzoïque, renferment un radical bibasique contenant le groupe S^2O^4. D'après cette hypothèse, les formules



$$\left.\begin{matrix} C^4H^2(S^2O^4)O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4,$$



$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^4(S^2O^4)O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4,$$

exprimeraient la constitution des acides sulfacétique et sulfobenzoïque. Les expériences suivantes, entreprises avec l'acide sulfobenzoïque de M. Mitscherlich, confirment cette manière de voir.

Lorsqu'on le distille avec deux fois son poids de perchlorure de phosphore, il se forme du chloroxyde de phosphore et du chlorure de sulfobenzoyle $\begin{matrix} C^{14}H^4(S^2O^4)O^2 \\ Cl^2 \end{matrix}$.

Ce chlorure n'est pas volatil sans décomposition et reste dans la cornue. Le chloroxyde, bouillant à 110 degrés, est séparé par distillation. Un lavage à l'eau en enlève les dernières portions.

Chauffé avec de l'eau à 100 degrés, le chlorure de sulfobenzoyle forme de l'acide chlorhydrique et régénère de l'acide sulfobenzoïque. Avec l'alcool absolu, il forme de l'éther sulfobenzoïque $\left\{\begin{matrix} C^{14}H^4(S^2O^4)O^2 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^4$. Traité par l'ammoniaque aqueuse, il forme du sel ammoniac et de la sulfobenzamide $Az^2\left\{\begin{matrix} C^{14}H^4S^2O^6 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}$. Insoluble dans l'eau, cette amide se dissout dans l'alcool absolu bouillant et elle dépose

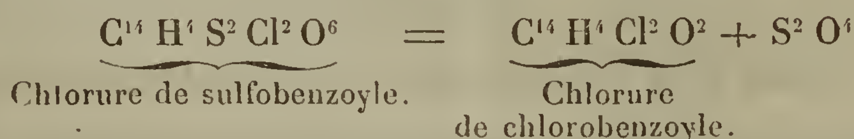
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CII, page 239 (nouvelle série, tome XXVI).

par le refroidissement sous la forme de petits cristaux brillants. Elle peut se combiner à 2 équivalents d'eau de cristallisation qu'elle perd à 100 degrés. Le chlorure de sulfobenzoyle, traité par une solution alcoolique d'ammoniaque, forme de l'éthylsulfobenzoate d'ammoniaque $\left\{ \begin{matrix} C^{14} H^4 S^2 O^6 \\ (C^4 H^5) Az H^4 \end{matrix} \right\} O^4$. Ce sel cristallise en magnifiques tables quadrangulaires très-solubles dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther, fusibles à 185 degrés. Chauffé pendant quelques heures avec de la potasse, il se dédouble en acide sulfobenzoïque, en alcool et en ammoniaque. Au delà de 300 degrés, il se décompose en donnant de l'eau, du benzonitrile, de l'acide benzoïque, du gaz sulfureux et un charbon boursouflé. L'acide éthyl-sulfobenzoïque, qu'on peut isoler du sel précédent en précipitant l'ammoniaque par le bichlorure de platine et en faisant passer à travers la solution un courant de gaz sulfhydrique, a été obtenu sous la forme d'un liquide sirupeux jaunâtre. Les sels qu'il forme sont tous solubles dans l'eau.

Lorsqu'on fait réagir l'aniline sur le chlorure de sulfobenzoyle, il se forme du chlorhydrate d'aniline et de la sulfobenzanilide $Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^{14} H^4 S^2 O^6 \\ (C^{12} H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\}$. Cette anilide forme de petits cristaux fusibles, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Sur l'acide chlorobenzoïque; par MM. Limpricht et v. Uslar (1).

Nous avons indiqué plus haut que le chlorure de sulfobenzoyle n'est pas volatil sans décomposition. Lorsqu'on le chauffe au delà de 300 degrés, il se décompose; il passe à la distillation du chlorure de chlorobenzoyle $C^{14} H^4 Cl^2 O^2$.



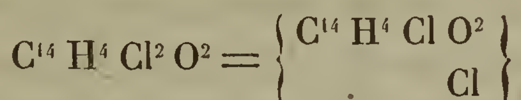
$$\underbrace{C^{14} H^4 S^2 Cl^2 O^6}_{\text{Chlorure de sulfobenzoyle.}} = \underbrace{C^{14} H^4 Cl^2 O^2}_{\text{Chlorure de chlorobenzoyle.}} + S^2 O^4$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CII, page 259 (nouvelle série, tome XXVI).

Ce dernier composé se dédouble par l'action de l'eau bouillante en acide chlorhydrique et en acide chlorobenzoïque $C^{14} H^5 Cl O^4$. On obtient facilement cet acide en traitant le chlorure par la potasse et en décomposant le sel de potasse par l'acide chlorhydrique. Il forme, à l'état de pureté, de petites aiguilles incolores solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther.

L'*acide chlorobenzoïque* se dissout lentement dans l'acide nitrique fumant. Si, au bout de quelques heures, on précipite la solution par l'eau, on obtient immédiatement un précipité d'acide nitrochlorobenzoïque $C^{14} H^4 (Az O^4) Cl O^6$; la liqueur, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, laisse déposer le même acide sous la forme de grandes tables incolores. Ces cristaux fondent à 110 degrés. Ils se dissolvent facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorure de chlorobenzoyle*



$$C^{14} H^4 Cl^2 O^2 = \left\{ \begin{matrix} C^{14} H^4 Cl O^2 \\ Cl \end{matrix} \right\}$$

peut être obtenu facilement, si l'on distille l'acide sulfobenzoïque avec 2 équivalents de perchlorure de phosphore tant qu'il passe un liquide dans le récipient. En rectifiant convenablement le produit de la réaction, on obtient un liquide jaunâtre bouillant vers 285 degrés. Ce liquide est le chlorure de chlorobenzoyle. L'eau bouillante le décompose au bout de quelques heures en acide chlorhydrique et en acide chlorobenzoïque. Il se dissout dans l'ammoniaque avec dégagement de chaleur et formation de cristaux jaunes de chlorobenzamide $Az \left\{ \begin{matrix} C^{14} H^4 Cl O^2 \\ H \\ H \end{matrix} \right\}$. Cette substance, fusible à 122 degrés, se dissout facilement dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

Le chlorure de chlorobenzoyle se forme aussi par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide chlorobenzoïque. Le liquide ainsi obtenu bout à 225 degrés.

Recherches sur l'acétamide; par M. Strecker (1).

L'acétamide peut former avec les acides des combinaisons définies analogues à celles que forme l'urée elle-même. J'ai obtenu un chlorhydrate d'acétamide dans les circonstances suivantes. Du chloroxyde de phosphore ayant été ajouté à de l'acétamide fondue, les deux liquides se sont mélangés en dégageant de la chaleur, et par le refroidissement le mélange s'est pris en masse. La substance ainsi formée paraît être une combinaison d'acétamide avec le chloroxyde. Lorsqu'on y ajoute de l'alcool, elle se décompose avec formation d'éther phosphorique et d'acide chlorhydrique qui s'unit à l'acétamide. Par le refroidissement, ou mieux encore par l'addition de l'éther, cette dernière combinaison se précipite sous la forme d'aiguilles incolores.

On obtient ce chlorhydrate plus facilement encore en faisant arriver du gaz chlorhydrique dans une solution d'acétamide dans l'alcool éthéré. La liqueur se prend en une masse de cristaux. On les lave à l'éther et on les dissout dans l'alcool. En ajoutant de l'éther à cette solution, le chlorhydrate d'acétamide se dépose sous la forme de longs cristaux lancéolés. Il renferme $2C^4H^5AzO^2 + HCl$.

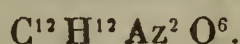
Lorsqu'on dissout l'acétamide dans l'acide nitrique froid et concentré et qu'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée dans des vases plats, il se forme des cristaux incolores de nitrate d'acétamide $C^4H^5AzO^2, AzO^5, HO$.

L'acétamide se combine à l'oxyde de mercure et à l'oxyde d'argent. L'oxyde de mercure jaune se dissout dans une solution d'acétamide; évaporée dans le vide, la liqueur laisse déposer des cristaux incolores solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils renferment $C^4H^4HgAzO^2$.

Dédoublements de l'acétamide. — Lorsqu'on chauffe l'acétamide dans un courant de gaz chlorhydrique sec, elle

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIII, page 321 (nouvelle série, tome XXVII), septembre 1857.

se décompose. Un liquide et un produit cristallin se volatilisent. Le liquide est formé par un mélange de chlorure d'acétyle et d'acide acétique anhydre. Le produit solide et cristallin est partiellement soluble dans l'éther; la partie insoluble est du chlorhydrate d'acétamide; la solution éthérée abandonnée à l'évaporation spontanée a laissé déposer une matière grenue, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible, et dont la composition est exprimée par la formule



$$C^{12} H^{12} Az^2 O^6.$$

C'est un composé ou un mélange d'acétamide et de diacétamide :



$$\underbrace{C^4 H^5 Az O^2}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{C^8 H^7 Az O^4}_{\text{Diacétamide.}} = C^{12} H^{12} Az^2 O^6$$

Lorsqu'on chauffe l'acétamide dans un courant de gaz chlorhydrique sec, il reste dans la cornue un mélange de sel ammoniac avec le chlorhydrate d'un nouvel alcaloïde. On sépare ces deux chlorhydrates à l'aide de l'alcool éthéré. Le dernier s'y dissout et cristallise par l'évaporation en prismes. Ce chlorhydrate forme avec le chlorure de platine un sel double dont la composition est exprimée par la formule



$$C^4 H^6 Az^2,\ H Cl,\ Pt Cl^2.$$

Le sulfate de cette base forme à l'état de pureté des paillettes nacrées qui renferment $C^4 H^6 Az^2, S HO^4$.

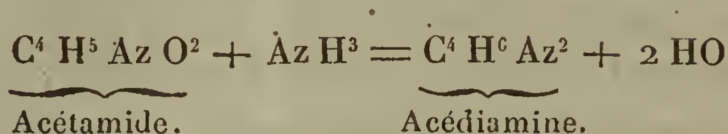
Je propose de nommer *acédiamine* le nouvel alcaloïde qui forme ces sels. Je n'ai pu l'isoler jusqu'à présent; lorsqu'on déplace l'acédiamine par une base plus forte, elle se dédouble en ammoniaque et en acide acétique :



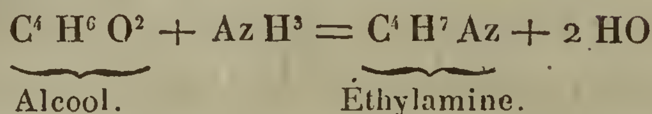
$$C^4 H^6 Az + 4 HO = C^4 H^4 O^4 + 2 Az H^3.$$

L'acédiamine peut être envisagée comme dérivant de l'action de 2 équivalents d'ammoniaque sur 1 équivalent d'acide acétique.

Il y a entre l'acétamide et l'acédiamine la même relation qu'entre l'alcool et l'éthylamine :



$$\underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6Az^2}_{\text{Acédiamine.}} + 2HO$$



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}} + 2HO$$

L'acédiamine peut être envisagée comme dérivant d'une molécule d'ammoniaque par la substitution du groupe C^4H^4Az à un équivalent d'hydrogène :



$$Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}; \qquad Az\left\{\begin{matrix} C^4H^4Az \\ H \\ H \end{matrix}\right\}.$$

On pourrait aussi la faire dériver de deux molécules d'ammoniaque par la substitution du radical triatomique C^4H^3 à 3 équivalents d'hydrogène :



$$Az^2\left\{\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\}; \qquad Az^2\left\{\begin{matrix} C^4H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\};$$

ou enfin l'envisager comme de l'acétonitrile conjuguée avec de l'ammoniaque $C^4H^3Az + AzH^3$.

Quant à la basicité de l'acédiamine on peut la déduire de celle des substances dont elle dérive (acide acétique et ammoniaque) en appliquant la règle que j'ai donnée il y a dix ans. Cette règle est exprimée par la formule

$$B = b + b' - \frac{aq}{2},$$

dans laquelle B exprime la basicité de la substance conjuguée, b et b' celle de ses éléments constituants et aq le nombre d'équivalents d'eau éliminée.

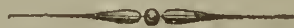


TABLE DES MATIÈRES.

Tome LII. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I. — Mémoire sur les variations de l'indice de réfraction de l'eau à diverses pressions. — Mémoire sur l'indice de réfraction de la vapeur d'eau.

ERRATA.

Tome LI, page 500, ligne 1, *après* gaz, *ajoutez* **par M. Tyndall.**
Tome LI, page 512, ligne 1, *après* gaz, *ajoutez* **par M. Tyndall.**
Tome LII, page 126, ligne 2, *après* traction, *ajoutez* **par M. Joule.**
Page 313 (titre du Mémoire de M. Lieben), *au lieu de* sur l'alcool gazeux, *lisez* sur l'alcool aqueux.

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUANTE-DEUXIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

Mémoire sur l'indice de réfraction de la vapeur d'eau; par M. J. Jamin

Fig. 4.

Mémoire sur les variations de l'indice de réfraction de l'eau à diverses pressions; par M. J. Jamin.

